

**Dynamischer Jahn-Teller Effekt am Fe^{2+}
in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$.
Eine Mössbaueruntersuchung.**

von
Siegfried Hösl
aus
Pfreimd

1977 W 3 61



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548225_0030

**Dynamischer Jahn-Teller Effekt am Fe^{2+}
in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$.
Eine Mössbaueruntersuchung.**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Siegfried Hösl
aus
Pfreimd

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1977

Vorsitzender der

Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr. H. Wegener

Zweitberichterstatter: Wiss. Rat Dr. G. Ritter

Zusammenfassung

An den Hexachlorostannaten $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ (1% ^{57}Fe -Gehalt) werden in Mössbauermessungen am ^{57}Fe Quadrupolaufspaltungen ≤ 1 mm/sec für Temperaturen $T \leq 300$ K gemessen, die im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ bei $T = 4.2$ K sogar verschwinden. Dies zeigt eine hohe lokale Symmetrie des Fe-Platzes an. Für den EFG kann dabei im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ bei $T = 151$ K auf $\text{sign}(V_{zz}) = -1$ und $\eta \approx 0$ geschlossen werden. Die Quadrupolaufspaltungen zeigen in beiden Verbindungen (^{57}Fe -Mössbauermessung) ein ungewöhnliches Temperaturverhalten, das nur mit einem temperaturabhängigen Kristallfeld möglich ist.

Innere Magnetfelder, die bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes $H_a \leq 80$ KG bei verschiedenen Temperaturen in Mössbauermessungen am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ zu beobachten sind, und das thermische Verhalten der magnetischen Suszeptibilität werden sowohl in der (statischen) Ligandenfeldvorstellung als auch in einem dynamischen Jahn-Teller Kopplungsbild diskutiert. Die Übereinstimmung mit dem Experiment kann dabei mit Jahn-Teller Kopplung durch Variation der Modellparameter plausibel erreicht werden. Im Ligandenfeldmodell dagegen führt die notwendige Anpassung des Kovalenzfaktors zu Widersprüchen mit den Modellvoraussetzungen.

Inhalt:

I.	Einleitung	- 1 -
II.	Die Substanzen	
II.	1. Die Kristallstruktur	- 3 -
II.	2. Darstellung der Substanzen	- 4 -
II.	3. Zur Stöchiometrie	- 7 -
II.	4. Röntgenmessung	- 8 -
III.	Mössbauer- und Suszeptibilitätsmessung	
III.	1. Mössbauerexperimente	- 11 -
III.	2. Erste Auswertung der Mössbauerspektren	- 14 -
III.	3. Suszeptibilitätsmessung	- 16 -
IV.	Statisches Ligandenfeld und hyperfeine Wechselwirkung	
IV.	1. Voraussetzung	- 17 -
IV.	2. Ligandenfeldtheorie am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ Komplex	- 21 -
IV.	3. Temperaturabhängigkeit von $4E_Q$ in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$	- 22 -
IV.	4. Das innere Magnetfeld in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ in Ligandenfelddnäherung	- 24 -
IV.	5. Temperaturverhalten der magn. Suszeptibilitäten nach Ligandenfeldrechnungen	- 28 -
IV.	6. Diskussion der Ergebnisse nach Ligandenfeldrechnungen	- 29 -

V.	Dynamisches Ligandenfeldmodell	
V.	1. Statischer und dynamischer Jahn-Teller-Effekt	- 31 -
V.	2. Matricelemente der JT-Kopplung	- 34 -
V.	3. JT-Matricelemente für Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung	- 37 -
V.	4. Statisches Kristallfeld bei JT-Kopplung	- 39 -
V.	5. Kopplungsschema für ε -Mode- und kombinierte ε - und τ -Mode-Kopplung	- 40 -
V.	5. 1. ε -Mode-Kopplung	- 40 -
V.	5. 2. kombinierte Kopplung (ε - und τ -Mode)	- 42 -
V.	6. Ergebnisse der JT-Rechnungen	- 44 -
VI.	Diskussion von Mechanismen mit stärkerer Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q bei JT-Kopplung	- 51 -
	Anhänge	- 58 -

I. Einleitung.

Der high-spin Grundzustand des Fe^{2+} -Ions ist wegen seines Bahndrehimpulses ($L=2$) empfindlich von der Ladungsverteilung der Liganden abhängig. Er kann daher methodisch zur Aufklärung von Struktur und Bindung eingesetzt werden. Voraussetzung dafür ist aber eine gute Beschreibung der Ligand- Fe-Ion Wechselwirkung. Mehrere Modellvorstellungen (Ligandenfeldmodell, MO-Theorie) werden dazu eingesetzt. Mit Hilfe des Ligandenfeldmodells konnten bereits einige Verbindungen befriedigend interpretiert werden /1/. Bei paramagnetischen Fe^{2+} -Verbindungen gibt es allerdings nur wenige Beispiele, bei denen eine Beschreibung innerhalb des Ligandenfeldmodells gelang /2,3/. Daher stellen gerade paramagnetische Fe^{2+} -Verbindungen eine Herausforderung an den Physiker dar.

Als paramagnetische Modellsubstanzen zeichnen sich die $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Verbindungen wegen ihrer ionischen Bindungsverhältnisse (nur geringe kovalente Einflüsse) und ihrer oktaedrischen Ligandenanordnung aus. Es besteht Anlaß zu der Annahme, daß die Ligand- Ion Wechselwirkung in solchen Verbindungen von den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexen selbst bestimmt wird und erst in zweiter Linie von den Bindungen der Komplexe untereinander abhängt /3,4/. Um solchen Fragestellungen nachgehen zu können, wurde neues Beobachtungsmaterial benötigt.

Als Verbindungen bieten sich in dieser Hinsicht solche der Reihe $\text{A}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ ($\text{A} = \text{Fe}, \text{Mg}, \dots$) an, da sie strukturgleich mit der Reihe $\text{A}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$ sind, die schon intensiv untersucht wurde, und da sie sich in ihren physikalischen Daten (Größe der Einheitszelle, Masse der Formelkomplexe) von den untersuchten Verbindungen unterscheiden. Zusätzlich kommt hinzu, daß an diesen Verbindungen durch Mössbauerexperimente am ^{119}Sn weitere Information zu gewinnen ist.

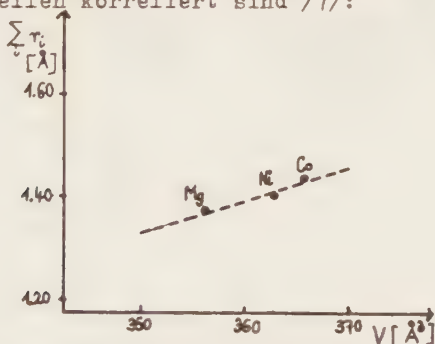
In Zusammenhang mit Experimenten am $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /5/ sind zum ersten Mal Jahn-Teller Effekte an $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexen beobachtet worden. Gerade die $\text{A}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ -Verbindungen ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Fe}$)

zeichnen sich durch eine hohe lokale Symmetrie des Fe-Platzes aus, was erwarten läßt, daß Jahn-Teller Effekte hier in besonderem Maße auftreten. Diese Verbindungen sollten daher geeignet sein, die Diskussion um die Einflüsse der Jahn-Teller Effekte auf die Ligandenfeldrechnungen zu bereichern.

II. Die Substanzen.

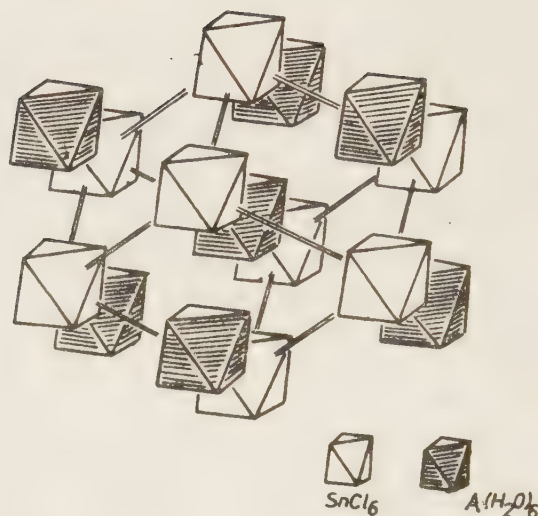
II.1. Die Kristallstruktur.

Von den Mitgliedern der Verbindungsreihe $A^{2+}(H_2O)_6SnCl_6$, der Hexachlorostannaten (IV), sind von der Struktur her die Vertreter $A=Ni, Co$ und Mg bekannt (Tab.1). Diese Vertreter erfüllen die "Strukturchemische Volumregel" von G.Gatow /6/, nach der die Ionenradien der Zellbausteine und die Größe der Einheitszellen korreliert sind /7/:



Diese Regel und die Mössbauermessungen am ^{57}Fe und ^{119}Sn in den Verbindungen $Fe(H_2O)_6SnCl_6$ und $Mg(H_2O)_6SnCl_6$ lassen den Schluß zu, daß das $Fe(H_2O)_6SnCl_6$ sich in die Systematik der bekannten $A(H_2O)_6SnCl_6$ -Verbindungen einordnet. Nach der Regel von G.Gatow sollte dabei die Struktur des $Fe(H_2O)_6SnCl_6$ der des $Co(H_2O)_6SnCl_6$ entsprechen. Die Röntgenmessung steht damit in Einklang (Kap.II.4.).

Das Gitter der Hexachlorostannate ist ähnlich dem Gitter des $CsCl$ aufgebaut, nur daß anstelle der Cs^- und Cl^- -Ionen hier $A^{2+}(H_2O)_6^-$ und $SnCl_6^-$ -Komplexe zu setzen sind /8/:



Tab. 1: Gitterparameter für hexagonal indizierte Verbindungen des Typs $A^{2+}(H_2O)_6SnCl_6$ /9/.

Verb.	a(Å)	c(Å)
$Ni(H_2O)_6SnCl_6$	10.82 ± 0.02	10.72 ± 0.02
$Co(H_2O)_6SnCl_6$	10.87 ± 0.02	10.73 ± 0.02
$Mg(H_2O)_6SnCl_6$	10.80 ± 0.02	10.57 ± 0.02

II. 2. Darstellung der Substanzen

Die Darstellung des $Fe(H_2O)_6SnCl_6$ erwies sich als nicht trivial. Die bekannte Darstellungsmethode /10/ brachte nicht die erwartete

te Ausbeute. Es wurde daher nach einer anderen Methode, die von /11/ inspiriert wurde (Tab.2), verfahren: Ausgangssubstanzen sind handelsübliche $\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Pulver, die in stark angesäuerten HCl-haltigen Lösungen (s. Tab.2) gelöst und bei konstanter Temperatur von $30-40^\circ\text{C}$ in trockener Luftatmosphäre eingeeengt wurden. Die ausgefallenen Kristalle waren stark hygroskopisch.

Tab.2: Existenz von Sn(II)- und Sn(IV)-Chloridkomplexen nach /11/.

Ion	1 Mol. HCl-Lös.	8 Mol. HCl-Lös.	13 Mol. HCl-Lös.
Sn(IV)	?	$\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{SnCl}_5(\text{H}_2\text{O})?$	SnCl_6^{2-}
Sn (II)	$\text{SnCl}_2(\text{H}_2\text{O})$, SnCl_3^-	SnCl_3^-	$\text{SnCl}_3^-?$

In Zusammenarbeit mit dem Zentralforschungsinstitut für Physik, Budapest, ist die Darstellung des Fe-Hexachlorostannates (IV) systematischer untersucht worden. Die Ausbeuten werden durch die Flächen der Quadrupollinien der Mössbauerspektren ermittelt. Von den beiden Quadrupolaufspaltungen, die bei der Messung auftreten, wird diejenige mit $\Delta E_Q \approx 3.1 \text{ mm/sec}$ dem $\text{FeCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugeordnet, und die mit $\Delta E_Q \approx 1 \text{ mm/sec}$ dem $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$:

Darstellungsmethode	Quadr.aufspaltungen (in mm/sec bei T 77K)	Ausbeute(in%)
1."Erlanger-Methode": $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{n HCl}$ - aus Wasserbad (T=40K) in trockener At.phäre auskri- stallisiert	3.12 / 0.35	80
2.Wie unter 1., aber bei hö- herer Temperatur auskristal- lisiert (T=50K)	3.16 / 0.30	40-50
3.10g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (in 0.1nHCL) + 7.2m1 SnCl_4 + 1g SnCl_2 (in 1:1 HCL) - in Wasserbad (T=100°C) bis beginnender Kristallisation, dann Kühl- box (Trockeneis). Trocknen der Kristalle durch Drücken zw. Filterpapier.	3.16 / 0.4	7
4.Wie unter 3., aber mit SnCl_4 - Überschuß	3.14 / 0.36	47
5.Wie unter 4.; Kristalle aber in Vakuum getrocknet	3.14 / 0.35	77
6.Wie unter 5., Lösung wurde aber in Wasserbad mit T=70°C gehalten.	2.91 / 0.35	63

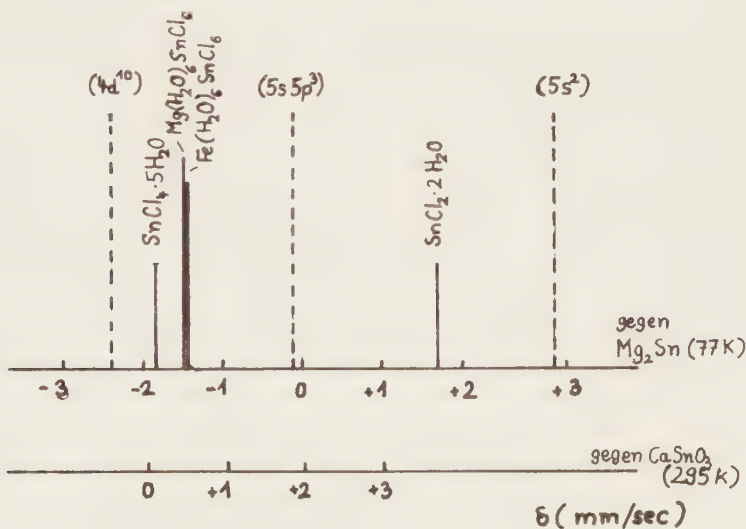
+ die Ausbeute entspricht dem Verhältnis der Fläche von
Quadr.pollinien mit $\Delta E_Q \leq 1.0 \text{ mm/sec}$ zur Gesamtfläche der
Quadr.pollinien.

Das $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6 \text{SnCl}_6$ (1% ^{57}Fe -Gehalt) wurde nach Punkt 5 im
Zentralforschungsinstitut für Physik (Budapest) darge-
stellt.

II. 3. Zur Stöchiometrie

Die stöchiometrische Zusammensetzung des Fe-Hexachlorostannates (IV) konnte durch mehrere Prüfverfahren bestätigt werden. Die quantitative Zusammensetzung der Substanz ist innerhalb der Meßfehler durch eine naßchemische Analyse * und durch Atomabsorption* bestätigt, der zweiwertige Oxydationszustand des Fe durch die hellgrüne Farbe der Kristalle, durch Ausfällungstests mit Blutlaugensalz und durch die große Isomerieverschiebung ($>1.0\text{mm/sec}$ gegen nat. Fe) gesichert. Der vierwertige Oxydationszustand des Sn wurde aus der Mössbauermessung am ^{119}Sn gefolgert (Tab.3).

Tab.3 : Isomerieverschiebungen Typischer Sn(IV)- und Sn(II)-Verbindungen /12/.



*Diese Messungen wurden am Institut für Werkstoffwissenschaften ausgeführt.

II. 4. Röntgenmessung

Debye-Scherer Messungen an beiden Substanzen, dem $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$, wurden an einem kürzlich im Physikalischen Institut in Erlangen aufgebauten Röntgengerät durchgeführt, dessen Kryostatenaufbau Messungen für $T = 70\text{K}$ (mit N_2) ermöglicht. Die Temperaturkonstanz betrug dabei $\Delta T \approx 1\text{K}$. Die Intensitäten sind mit einem Szintillationszähler aufgenommen und durch einen Mittelwertbilder zeitintegriert worden.

In beiden Fällen wurde versucht, über die Bragg-Bedingung

$$\sin \vartheta = n\lambda / (2 \cdot d_{hkl}) \quad (h, k, l = \text{Millersche Indizes})$$

und dem Netzebenenabstand d_{hkl} für hexagonale Achsen

$$d_{hkl} = \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad /13/$$

eine Zuordnung von Netzebenen zu den gemessenen Reflexen zu finden. Als Nebenbedingung wurde noch das Nicht-Auslöschungsgesetz für rhomboedrische Gitter mit hexagonalen Achsensystem berücksichtigt ($-h+k+l = 3n$; $n = \text{ganzzahlig}$).

Für das $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ gilt:

Sieht man von einer systematischen Abweichung von $\Delta \vartheta \approx 0.3^\circ$ ab (Dejustierung der Anlage), so sind innerhalb von $\pm 0.1^\circ$ alle Reflexe Netzebenen zuzuordnen (mit obigen Nebenbedingungen).

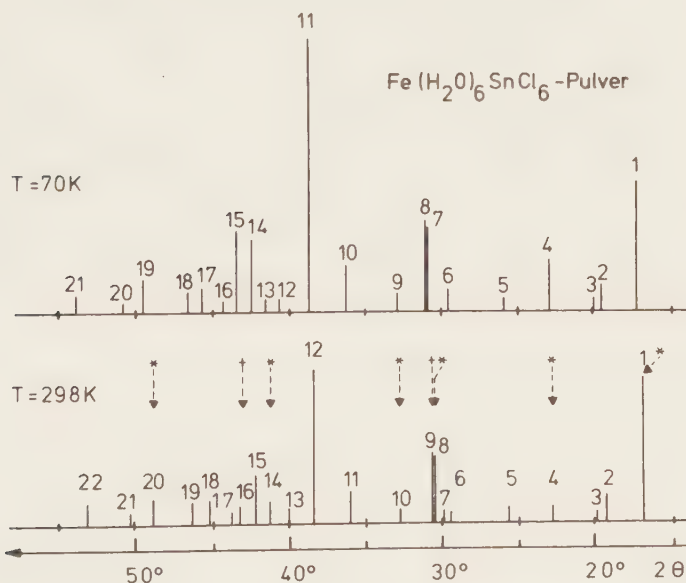
Im Temperaturintervall $70\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ ist bei Abkühlung eine systematische Bewegung der Reflexe um $\Delta \vartheta = 0.2^\circ$ zu größeren Winkel festzustellen, was in der Größenordnung der thermischen Ausdehnung des Gitters liegt. Eine Linie fällt aus dieser Systematik heraus ($2\vartheta = 29.7^\circ$), da für diese bei $260\text{K} < T < 280\text{K}$ eine abrupte Intensitätsänderung beobachtet wird.

(Phasenübergänge aus spez. Wärmemessungen sind bei einigen SnCl_6 -Verbindungen bei $T \approx 260\text{K}$ beobachtet worden /12/).

Für das in der Messung verwendete $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ -Pulver wurden aus den Mössbauermessungen Verunreinigungen von der Fe- und

Sn-Seite her vermutet. Die Hauptbeiträge sollten dabei von SnCl_2 und $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ herkommen, deren intensivsten Reflexe bei $2\theta = 16.1^\circ, 20.2^\circ, 22.4^\circ, 32.2^\circ$ ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) und $2\theta = 19.5^\circ, 32.2^\circ, 35.5^\circ, 43.1^\circ$ (SnCl_2) auftreten. Ein Vergleich mit den gemessenen Intensitäten zeigt aber, daß diese Beiträge als klein anzusetzen sind (Abb. 1).

Abb. 1: Lagen und Intensitäten (in willkürlichen Einheiten) der Röntgenreflexe von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ -Pulver. Die Intensitäten sind jeweils auf den größten Reflex normiert. Die Lagen sind bis auf $\Delta\theta \approx 0.1^\circ$, die Intensitäten bis auf 5% bestimmt. Die Markierungen im Bild deuten die Lage möglicher Verunreinigungen an.



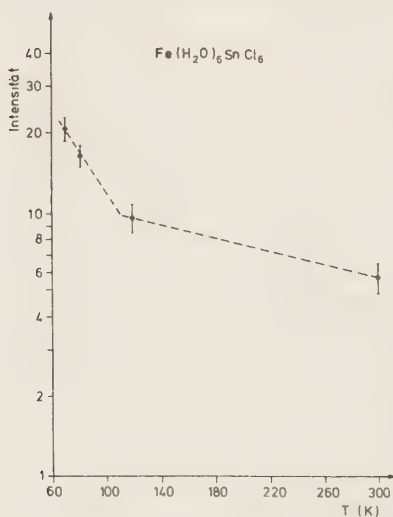
Bis auf eine systematische Abweichung von $\Delta\theta \approx 0.5^\circ$ (Dejustierung)

lassen sich die intensiveren Linien des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ solchen des $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ zuordnen.

Legt man die Gitterdaten des $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ zugrunde, so sind alle beobachteten Reflexe Gitterebenen zuzuordnen ($\Delta\theta \leq 0.3$).

Besonderheiten in den Intensitäten treten im Temperaturintervall $70\text{K} \leq T \leq 120\text{K}$ auf (Abb. 2). Durch Vergleichsmessungen mit möglichen Verunreinigungen wurde sichergestellt, daß diese Intensitätsänderung dem $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ zuzuordnen ist.

Abb. 2: Intensitätsvariation des Reflexes 4 ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$) im Temperaturintervall $70\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ (im logarithmischen Maßstab). Die Intensitätseinheiten sind willkürlich.



III. Mössbauer - und Suszeptibilitätsmessung

III. 1. Mössbauer-Experimente

Die ^{57}Fe -Mössbauerexperimente am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ wurden am Physikalischen Institut in Erlangen ausgeführt. Hier standen für Messungen in einem äußeren Magnetfeld zwei supra-leitende Spulen mit maximal 50 KG bzw. 80 KG zur Verfügung. Die Meßgeometrie war mit dem zur Beobachtungsrichtung parallelen Magnetfeld fest vorgegeben. Für die Temperaturabhängigen Messungen wurde eine Temperaturregelung gebaut, deren Temperatur für $T > 50 \text{ K}$ durch ein Fe-Konstantan Thermoelement und für $T \leq 30 \text{ K}$ durch einen Kohleschichtwiderstand (Allen Bradley) kontrolliert wurde. Die Eichkurve des Widerstandes ist anhand von drei Eichpunkten (flüssiges Helium, Schmelz- und Siedepunkt des Wasserstoffs) festgelegt worden /14/.

Es wurden ausschließlich zur Messung pulverisierte Proben verwendet, deren Gehalt an $\text{Fe} \approx 10 \text{ mg/cm}^2$ betrug. Die weiteren Mössbauermessungen am $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6:\text{Fe}^{2+}$ (1% ^{57}Fe -Gehalt) und alle ^{119}Sn -Messungen wurden am Zentralinstitut für Physik, Budapest, durchgeführt.

In den folgenden Abbildungen werden die Mössbauerexperimente vorgestellt.

Abb. 3: ^{57}Fe -Mössbauermessungen am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ bei
 $T = 4.2\text{K}$ und $H_a = 30\text{KG}$

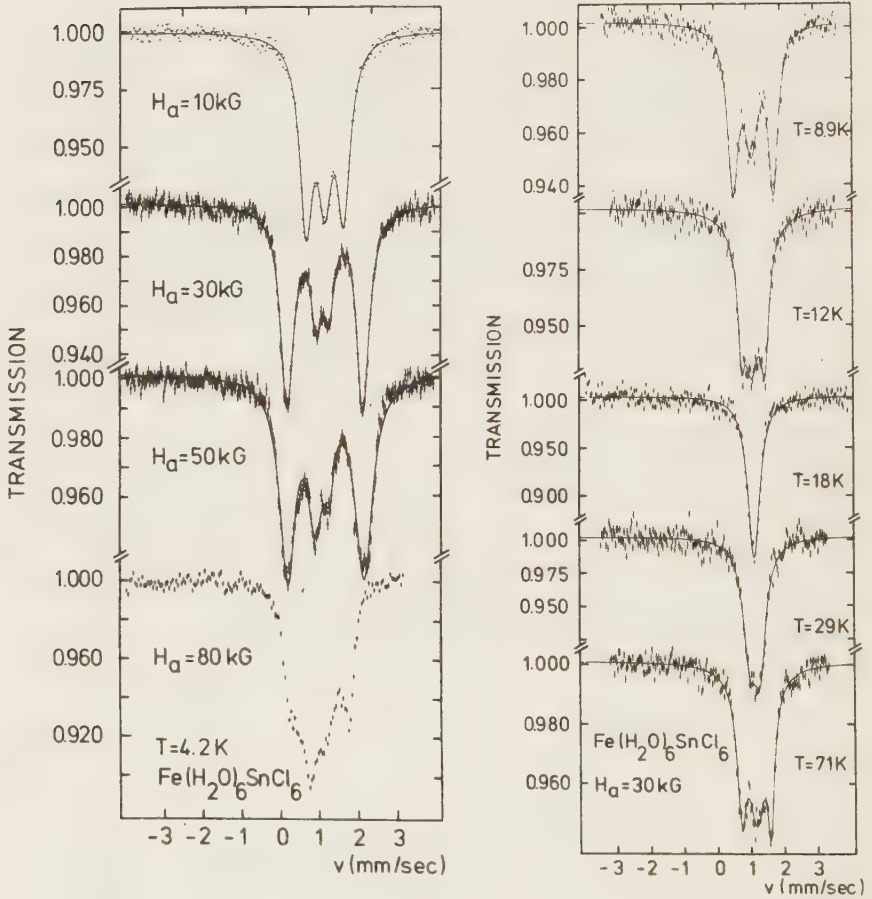
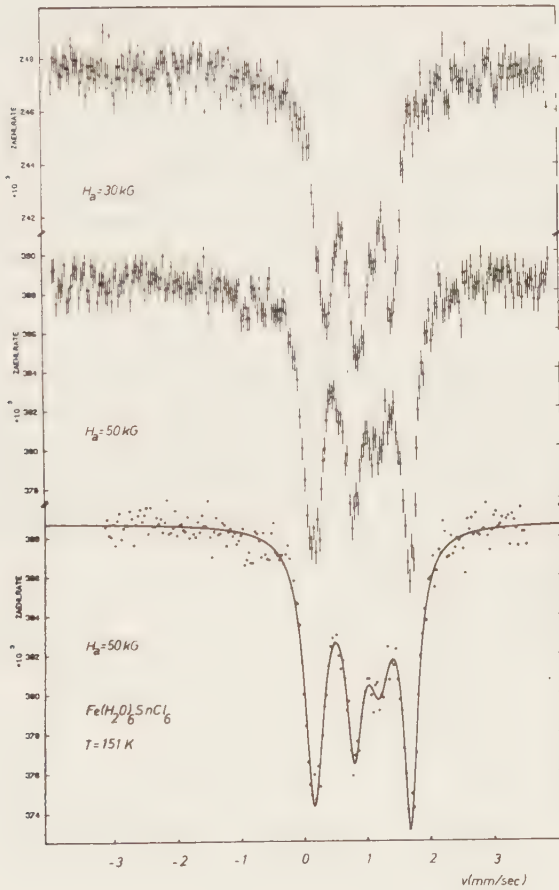


Abb. 4: ^{57}Fe -Mössbauermessung am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ im äußeren Magnetfeld und bei $T = 151\text{ K}$.



III. 2. Erste Auswertung der Mössbauerspektren

Das Mössbauerspektrum des Fe^{2+} -Ions zeigt bei angelegtem äußeren Magnetfeld im allgemeinen Fall acht Linien, die den möglichen Übergängen zwischen dem angeregten $3/2$ -Kernniveau und dem $1/2$ -Kerngrundzustand bei Vorhandensein einer Quadrupol-Wechselwirkung entsprechen. Verschwindet V_{zz} , so verringert sich die Linienanzahl auf sechs. Unter der besonderen geometrischen Bedingung, daß das am Kernort wirkende Magnetfeld parallel der Beobachtungsrichtung ist, fallen zwei Linien zusätzlich aus. Dieser Sonderfall ist außer bei ferromagnetischen Proben auch bei solchen mit kubischer Symmetrie gegeben. Bei reiner Quadrupol-Wechselwirkung verschwindet in kubischer Symmetrie V_{zz} .

Das Mössbauerspektrum des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ bei $T = 4.2 \text{ K}$ zeigt nun gerade Verschwinden der Quadrupol-Wechselwirkung und ein Vierlinienspektrum bei angelegtem Magnetfeld. Daher wurden die Messungen am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ auf der Grundlage einer lokalen kubischen Symmetrie am Fe -Ion ausgewertet (Least-Square-Fit mit Lorentzkurven). Die Ergebnisse werden in den folgenden Tabellen aufgeführt.

Abb.5: ^{57}Fe -Mössbauermessung der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung.

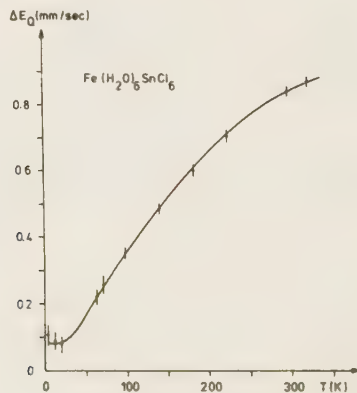
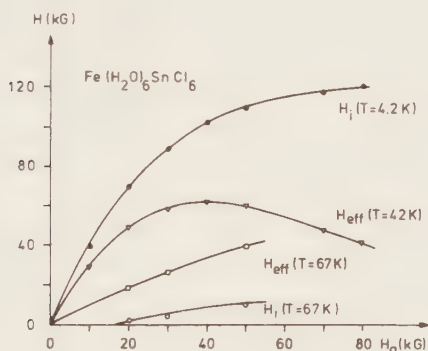


Abb.6: Auswertung der ^{57}Fe -Mössbauermessungen bei variablem äußerem Magnetfeld ($T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 67 \text{ K}$). Aufgetragen sind die aus den Linienlagen ablesbaren effektiven und inneren Magnetfelder.



Tab.4: Mössbauermessungen am ^{119}Sn . Referenz: CaSnO_3 bei $T = 295 \text{ K}$. Absorber bei $T = 77 \text{ K}$.

$$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6 : \delta = 0.450 \pm 0.003 \text{ mm/sec}$$

$$\Gamma = 0.769 \pm 0.009 \text{ mm/sec}$$

$$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6 : \delta = 0.495 \pm 0.002 \text{ mm/sec}$$

$$\Gamma = 0.974 \pm 0.007 \text{ mm/sec}$$

(δ = Isomerieverschiebung, Γ = Halbwertsbreite)

Tab.5: ^{57}Fe -Mössbauermessungen am $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ (1% ^{57}Fe - Gehalt), Referenz : nat. Eisen.

T (K)	4.2	77	300
δ (mm/sec)	1.38	1.37	1.28
ΔE_Q (mm/sec)	0.83	0.69	0.95

(Fehler: $\pm 0.01 \text{ mm/s.}$)

(δ = Isomerieverschiebung, ΔE_Q = Quadrupolaufspaltung)

III.3. Suszeptibilitätsmessung

Die magnetische Suszeptibilität des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ wurde im Temperaturbereich $5 \text{ K} \leq T < 90 \text{ K}$ vermessen (am Zentralforschungsinst. für Physik, Budapest). Der $1/\chi$ -Verlauf weist ein für nahezu kubisches Fe^{2+} unübliches Curie-Weiss Verhalten auf. Die Meßkurve läßt sich in drei Geradenabschnitte zerlegen, für die nach der Beziehung

$$p_{\text{eff}} = 2.83 (\chi_{\text{Mol}})^{1/2} \quad (p_{\text{eff}} = \text{effektive Bohrsche Magnetonen})$$

folgende Werte gelten:

$$T_1 < T < T_2 \quad \theta = -11 \text{ K} \quad p_{\text{eff}} = 6.45 \mu_B$$

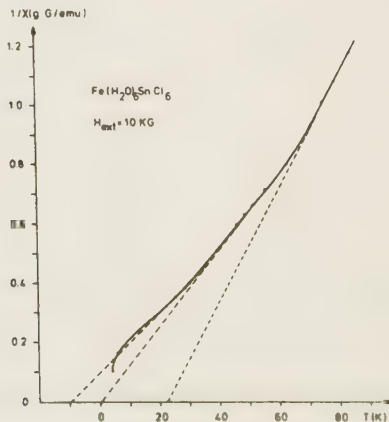
$$T_2 < T < T_3 \quad \theta = 0 \text{ K} \quad p_{\text{eff}} = 5.57 \mu_B$$

$$T_3 < T \quad \theta = 22.5 \text{ K} \quad p_{\text{eff}} = 4.54 \mu_B$$

(θ folgt aus $\chi = C/(T - \theta)$; $T_1 = 6 \text{ K}$, $T_2 = 35 \text{ K}$, $T_3 = 67 \text{ K}$).

Das $p_{\text{eff}} = 6.45 \mu_B$ kommt dem theoretischen Wert des ^5D nahe /15/, während das $p_{\text{eff}} = 5.57 \mu_B$ üblichen experimentellen Werten des Fe^{2+} entspricht. Das $p_{\text{eff}} = 4.54 \mu_B$ ergibt sich für das Fe^{2+} nur für den Fall, daß nur mehr Spinsuszeptibilität ($L=0$) vorhanden ist /15/.

Abb.7: Experimenteller $1/\chi$ -Verlauf für $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ -Pulver ($H_a = 10 \text{ KG}$).



IV. Statisches Ligandenfeld und hyperfeine Wechselwirkung

IV.1. Voraussetzungen

Im Folgenden soll versucht werden, die Resultate der Messungen im Rahmen des Ligandenfeldmodells zu interpretieren. Dem Modell liegen dabei die Voraussetzungen zugrunde: Wegen der hohen Multiplettaufspaltung des freien Fe^{2+} -Ions infolge der Coulombschen Abstoßung (10^5cm^{-1}) genügt es bei Kristallfeldbetrachtungen sich auf das Grundmultiplett (^5D) zu beschränken. Im kubischen Kristallfeld spaltet der ^5D -Grundzustand in die beiden Multiplette $^5\text{E}_g$ und $^5\text{T}_{2g}$ auf (Aufspaltung 10^4cm^{-1}). Infolgedessen können nichtkubische Kristallfelder (Kristallfeldaufspaltungen $\approx 100 \text{cm}^{-1}$) und die Spin-Bahn Wechselwirkung ($\lambda = -100 \text{cm}^{-1}$) in Störung auf die Zustände des kubischen Kristallfeldes behandelt werden.

Als Kristallfeld kann in guter Näherung das elektrostatische Feld der nächsten Nachbarn des Fe^{2+} -Ions an dessen Kernort eingeführt werden (Ligandenfeld). In diesem Kristallfeld kommt daher die Symmetrie der Ligandenanordnung zum Ausdruck, im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexes die oktaedrische Symmetrie der Ligandenanordnung.

In dem Modell wird durch Kovalenzfaktoren der Tatsache Rechnung getragen, daß durch den kovalenten Charakter der Bindung in den 3d-Wellenfunktionen des Fe^{2+} Beimischungen von den Ligandenfunktionen auftreten, die zu einer Reduktion des Bahndrehimpulserwartungswertes führt. Diese Reduktion wird pauschal durch den Kovalenzfaktor k berücksichtigt. Infolge der radialen Ausdehnung der 3d-Elektronen tritt auch eine Reduktion des Spin-Bahn-Kopplungsparameters λ auf, die analog zur Diskussion am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_2$ /2/ gleich k gesetzt wird.

Die hyperfeine Wechselwirkung ist beim Fe^{2+} um mehrere Größenordnungen kleiner als Kristallfeldpotentiale. Daher kann die Hülle vom Kern absepariert werden. Setzt man schnelle

Relaxationen der Hüllenzustände voraus, so sieht der Kern nur die thermischen Erwartungswerte der Hülle.

Der gesamte Hamiltonoperator kann daher in der folgenden Form geschrieben werden:

$$H = H_0 + H_{Kri} + \lambda \underline{L} \cdot \underline{S} + H_{Zeeman} + H_{hyperfein}$$

Die einzelnen Terme bedeuten:

a) H_0 beschreibt das Grundmultiplett 5D .

b) H_{Kri} enthält die Operatoren des elektrostatischen Feldes der Liganden. Dieses Feld kann z.B. nach reellen Kugelfunktionen entwickelt werden:

$$H_{Kri} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n,\mu} r^k b_{kn}^{\mu} z_{kn}^{\mu}(\theta, \phi) \quad \text{und}$$

$$b_{kn}^{\mu} = -4\pi/(2k+1) \left[\int_{\tau} g(R_i) z_{kn}^{\mu}(\vartheta_i, \varphi_i) / R_i^{k+1} d\tau \right]$$

($\underline{r} = (r, \theta, \phi)$) = Ortsvektor des Elektrons, $\underline{R}_i = (R_i, \vartheta_i, \varphi_i)$ = Ortsvektor des i-ten Liganden, $g(R_i)$ = Ladungsverteilung des i-ten Liganden,

$$z_{kn}^c = 2^{-1/2} (Y_{k,-n} + Y_{k,-n}^*), \quad z_{kn}^s = i \cdot 2^{-1/2} (Y_{k,-n} - Y_{k,-n}^*),$$

$$z_{k,0} = Y_{k,0} \quad (Y_{k,n} = \text{sphärische Funktionen}) \quad).$$

* = konj. komplex

Die Matricelemente mit den 3d-Wellenfunktionen $\phi_{3,2,m_i}^{\mu_i}$, die ebenso wie die z_{kn} aufgebaut sind, ergeben sich zu

$$(H_{Kri})_{i,j} = \int \phi_{3,2,m_i}^{\mu_i} H_{Kri} \phi_{3,2,m_j}^{\mu_j} d\tau$$

Wegen der Auswahlregel werden die Matricelemente nur für $k = 0, 2, 4$ von Null verschieden.

c) $\lambda \underline{L} \cdot \underline{S}$ ist der Spin-Bahn Wechselwirkungsterm. Durch Kovalenz und der radialen Ausdehnung der 3d-Elektronenfunktionen wird er reduziert: $H_{L.S} = k^2 \lambda \underline{L} \cdot \underline{S}$.

d) H_{Zeeman} stellt den Wechselwirkungsterm der Hülle mit einem äußeren Magnetfeld dar: $H_{\text{Zeeman}} = -\mu_B(\underline{L} + 2\underline{S}) \cdot \underline{H}_a$.

Die hyperfeine Wechselwirkung der Hülle mit dem ^{57}Fe -Kern setzt sich aus den Anteilen zusammen: Der magnetischen Wechselwirkung des (magnetischen) Momentes μ_I des Kerns mit einem inneren Magnetfeld H_i und dem äußeren Magnetfeld H_a und der elektrostatischen Wechselwirkung des Kerns mit der Hülle, die aus den Anteilen Isomerieverschiebung und H_Q , dem Quadrupolwechselwirkungsterm, sich zusammensetzt.

Die Isomerieverschiebung spiegelt dabei die Dichte der s-Elektronen am 57 -Kernort wider. H_Q ist bestimmt durch die Wechselwirkung des EFG-Tensors ($V_{ij} = \partial^2 V(\text{Coul.}) / \partial x_i \partial x_j$) mit dem Kernquadrupolmoment Q . H_Q spaltet den $I = 3/2$ -Kernzustand des ^{57}Fe in zwei Niveaus auf. Diese Energieaufspaltung (Quadrupolaufspaltung) folgt in einem beliebigen Bezugssystem zu 44% :

$$\Delta E_Q = 1/2 \cdot eQ \left((V_{zz}^2 + 1/3 (V_{xx} - V_{yy})^2 + 4/3 (V_{xy}^2 + V_{xz}^2 + V_{yz}^2) \right)^{1/2}$$

Die V_{ij} bedeuten darin die thermisch gemittelte Größen

$$V_{ij} = 4/7 \cdot e(1-R) \langle r^{-3} \rangle_Q \text{Sp}(L_{ij} \exp(-H/KT)) / \text{Sp}(\exp(-H/KT)),$$

wobei $L_{ij} = 1/((2L-1)L) \cdot \left[3/2 (L_i L_j + L_j L_i) - L(L+1) \delta_{i,j} \right]$

Sp = Spurbildung

R = Sternheimerfaktor

$i, j = x, y, z$

gilt. Die Größe $(V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ wird, bezogen auf das Hauptachsensystem des EFG-Tensors, mit η bezeichnet.

Dem EFG liegen zwei Ursachen zugrunde: Einmal die asymmetrische Ladungsverteilung der Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen ($= V_{ij}^{\text{val}}$), zum anderen den vom Gitter abstammenden Anteil, ($= V_{ij}^{\text{lat}}$), der aber meist von nur kleiner Größe ist:

$$V_{ij} = (1-R) V_{ij}^{\text{val}} + (1-\chi) V_{ij}^{\text{lat}} \quad (R, \chi = \text{Sternheimerfaktoren}).$$

Der magnetische Term $-\mu_B H_i$ ergibt sich aus der Bahnbewegung der Elektronen

$$\underline{H}_L = h_L \underline{L} = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle_L \underline{L},$$

aus dem Fermi-Kontaktterm H_F , der die nicht verschwindende Spindichte der s-Elektronen am Kernort berücksichtigt,

$$\underline{H}_F = h_F \underline{S}$$

und dem Spin-Dipol Beitrag H_D , den die Elektronenspins außerhalb des Kerns zuführen,

$$H_D = h_S \sum_{i,j} \underline{L}_i \cdot \underline{S}_j \quad (h_S = 1/14 h_L ; i,j = x,y,z) /16/.$$

Der Beitrag H_D verschwindet in kubischer Symmetrie nahezu /16/.

Der Hamiltonoperator ist damit bis auf die Parameter $h_L, h_F, \langle r^{-3} \rangle_Q, \langle r^{-3} \rangle_L, \lambda$ und k bestimmt. Für das freie Fe-Ion wurden h_L, h_F und λ berechnet /17/: $h_L = -575$ KG, $h_F = 275$ KG und $\lambda = -103$ cm⁻¹.

Untersuchungen in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Verbindungen ergaben /3/: $h_F = 275$ KG, $h_L = -575$ KG und $k = 0.92$. Die übrigen Größen sind in Tabellenwerken aufgeführt /19/.

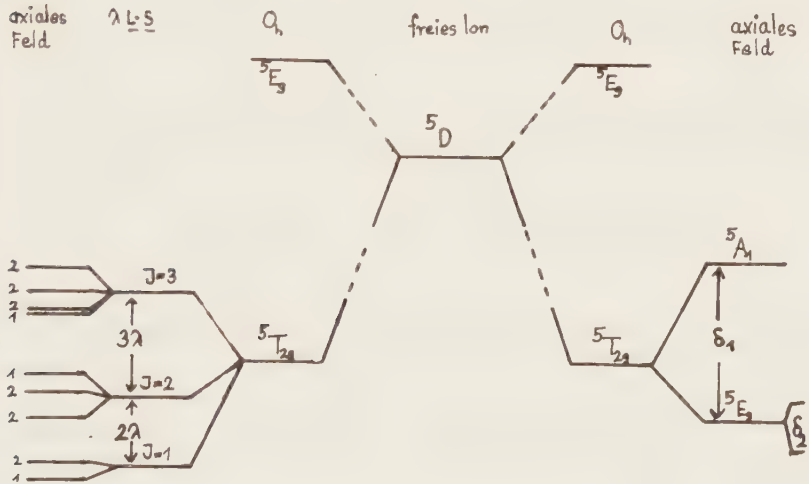
Hier wird der Einfachheit halber nicht zwischen $\langle r^{-3} \rangle_Q$ und $\langle r^{-3} \rangle_L$ unterschieden.

IV. Ligandenfeldtheorie am $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex

Das kubische Ligandenfeld des Hexaquo-Komplexes spaltet den Grundterm 5D in einen energetisch tiefer liegenden $^5T_{2g}$ und einen höher liegenden 5E_g auf ($\lambda = -103$ cm⁻¹). Die Energieaufspaltung beträgt 10^4 cm⁻¹/20/. Die Größe des Spin-Bahn-Kopplungsparameters und Größe der Ligandenfeldterme mit niedriger Symmetrie (D_4-, D_3 -Symmetrie) rechtfertigen im allgemeinen eine Beschränkung der Rechnung auf das $^5T_{2g}$.

Für den Grundzustand $^5T_{2g}$ kann in den beiden Grenzfällen $\lambda \gg H_{Kri}$ ein einfaches Niveauschema angegeben werden. Im Fall $\lambda \gg H_{Kri}$ kann der Gesamtdrehimpuls $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$ als Erhaltungs-

größe angesehen werden. Wegen $L = 1$ und $S = 2$ spalten die Niveaus gemäß $J = 1, 2, 3$ auf. In diesen Niveaus können die niedersymmetrischen Ligandenfelder in Störungsrechnung behandelt werden. Im umgekehrten Fall $\lambda \ll H_{\text{Kri}}$ spaltet der ${}^5T_{2g}$ entsprechend der Symmetrie des Ligandenfeldes auf. Hier ist die Spin-Bahn Wechselwirkung in Störung zu rechnen. Qualitative Niveaufolgen für die Grenzfälle können aus dem folgenden Schema entnommen werden /21/:



Der Bereich zwischen den beiden Grenzfällen muß mit Hilfe des Computers durchgerechnet werden (15×15 -Matrizen).

Der Grundzustand bei Überwiegen der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist ein Triplet mit gleichem Transformationsverhalten wie im reinen kubischen Kristallfeld (T_{2g}). Matrixelemente elektronischer Operatoren haben bezüglich des Grundzustandes nach $\lambda \underline{L}, \underline{S}$ formal die gleiche Form wie im Grundzustand des kubischen Kristallfeldes. Zu ihrer Charakterisierung können Reduktionsfaktoren eingeführt werden:

$$\langle \varphi_i | O | \varphi_j \rangle = K_0 \langle \phi_i | O | \phi_j \rangle$$

(O = elektronischer Operator, ϕ_i = Eigenfunktion zum $^5T_{2g}$,
 φ_i = Eigenfunktion zum Spin-Bahn-Grundzustand ($J = 1$)).
 Näheres über die Reduktionsfaktoren kann aus Anhang 2 entnommen werden.

Neben diesen Reduktionsfaktoren treten Kovalenzfaktoren wegen des kovalenten Charakters der Bindung auf, die den Bahndrehimpuls weiter reduzieren. Für die $Fe(H_2O)_6^{2+}$ -Komplexe wird jedoch eine ausgeprägte ionische Bindung vermutet /22/. In Experimenten wurden $k = 0.94$ /4/ und $k = 0.92$ /3/ gefunden.

Im Folgendem wird versucht, die beschriebenen Messungen im Ligandenfeldmodell mit diesem Parametersatz zu erklären.

IV. Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q in $Fe(H_2O)_6SnCl_6$

Für Fe^{2+} -Verbindungen bekannte Temperaturabhängigkeiten von ΔE_Q sind exemplarisch in Abb.8 eingetragen. Die Meßwerte können mit einer Funktion $F = F(\delta_1, \delta_2, \lambda, T)$ gefittet werden. Dabei sind kleine ΔE_Q ($\Delta E_Q < 1$ mm/sec) nur bei kleinen Kristallfeldern möglich. Um in diesem Fall ein mit der Temperatur steigendes ΔE_Q , wie es im Experiment zu beobachten ist, erreichen zu können, muß eine Temperaturabhängigkeit des Kristallfeldes angenommen werden. Für ein axiales Kristallfeld ($\delta_2 = 0$) folgt aus einem Least-Square-Fit eine nahezu lineare Abhängigkeit zw. $\Delta E_Q(T)$ und $\delta_1(T)$ (Abb.9).

In Störungsrechnung wird $\Delta E_Q \propto \delta_1 / \lambda$ bestimmt /24/. Dieses Ergebnis und die Abhängigkeiten aus Abb.9 lassen eine thermische Abhängigkeit $\Delta E_Q \propto T^n$ ($n \approx 1$) vermuten. Solche Abhängigkeiten können durch eine doppellogarithmische Auftragung sichtbar gemacht werden. Trägt man die ΔE_Q in einer solchen Darstellung auf, so folgen drei Geradenabschnitte (für $T \leq 30$ K, $30 \text{ K} \leq T \leq 85$ K, $T \geq 85$ K), mit Knicken im Kurvenverlauf bei den

Übergangstemperaturen. Dies kann als Hinweis auf Änderung im thermischen Verhalten des Kristallfeldes bei diesen Temperaturen gedeutet werden.

Abb.8: Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q für einige Fe^{2+} -Verbindungen. Die durchgezogenen Kurven entsprechen den Fitkurven $F = F(\delta_1, \delta_2, \lambda, T) / 23/$.

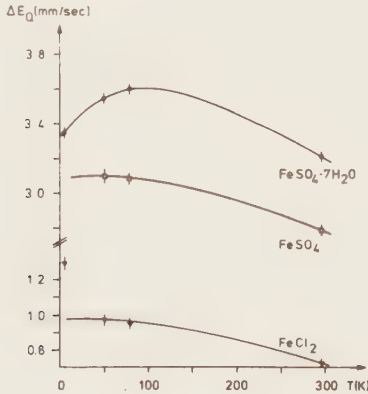
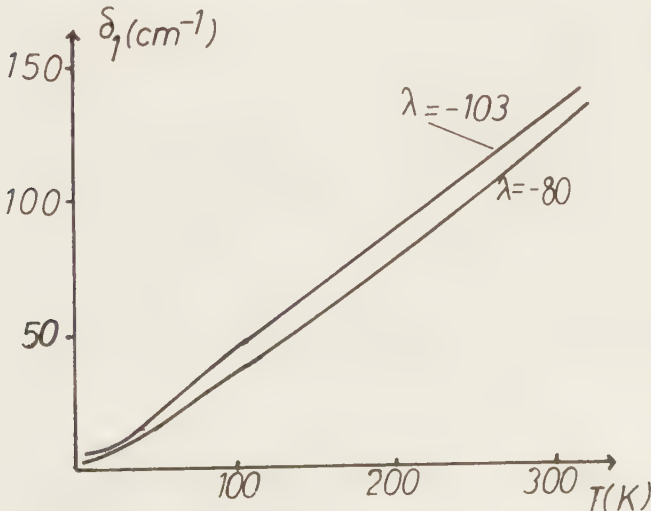


Abb.9: Durch Fit an die gemessenen ΔE_Q bestimmte axiale Kristallfelder ($=\delta_1$). λ wird festgehalten.



IV. Das innere Magnetfeld in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ in Ligandenfeldnäherung

Die bei kubischen Fe^{2+} -Verbindungen auftretenden inneren Magnetfelder wurden bereits diskutiert /25/. Demnach ergeben äußere Magnetfelder bei einem paramagnetischen Verhalten ein Sättigungsfeld $H_i = -120 \text{ KG}$. Das äußere Magnetfeld induziert dabei Quadrupolaufspaltungen, deren Größe und Vorzeichen von der Magnetfeldrichtung abhängig ist: $\Delta E_Q = -0.3 \text{ mm/sec}$ für $H_a \parallel (1,1,1)$ -Richtung, $\Delta E_Q = 0.3 \text{ mm/sec}$ für $H_a \parallel (1,0,0)$ -Richtung (die Richtungsangaben beziehen sich auf ein D_4 -System bei dem die z-Achse vierzählige Achse ist).

Mit den freien Ionwerten des Fe^{2+} werden für ein Pulver (über mehrere Beobachtungsrichtungen gemittelt) Mössbauer - spektren der Abb.10 errechnet. Qualitativ zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, quantitativ ergeben sich aber Diskrepanzen: Die Größe des inneren Magnetfeldes weicht deutlich von dem aus der Messung bestimmten ab (Tab.6). Auch die genauere Rechnung im gesamten ^5D (25-Zustände), die noch die Beimischung aus dem 10^4 cm^{-1} höher liegenden $^5\text{E}_g$ berücksichtigt, kann die Abweichungen nicht beseitigen, sie vergrößert sie nur (Abb.11). Auch Kristallfelder können zur Erklärung nicht beitragen (Abb.11).

Die Größe des inneren Magnetfeldes wird bei kubischen Verhältnissen durch die Differenz zwischen dem zum äußeren Magnetfeld antiparallelen Beitrag H_F des Spins und dem zum äußeren Magnetfeld parallelen Beitrag H_L des Bahndrehimpulses bestimmt. Da H_F nur schwach auf äußere Einflüsse (Kristallfeld, Kovalenz) reagiert, kann die Größe des inneren Magnetfeldes nur über den Beitrag H_L variiert werden. In der Tab.6 wird dies durch den Reduktionsfaktor K_L berücksichtigt. Er gibt die Größe der notwendigen Reduktion an, mit der innere Magnetfelder (Experiment) reproduziert werden können. In der Ligandenfeldnäherung kann er nur durch Kovalenz erzeugt werden.

Abb.10: Pulverspektren für kubisches Fe^{2+} mit freien Ionwerten nach der Ligandenfeldnäherung.

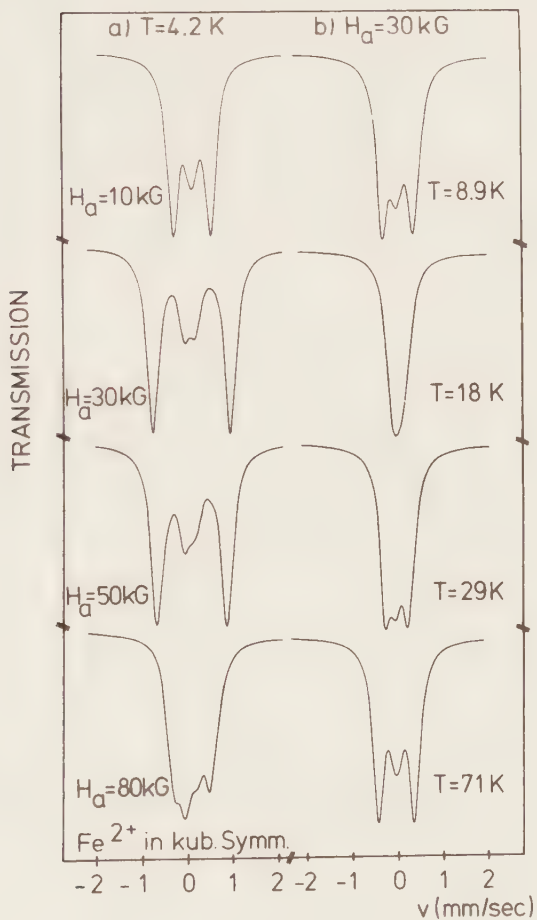
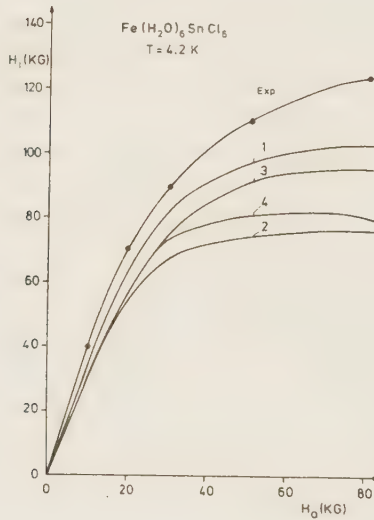


Abb.11: Innere Magnetfelder bei $T = 4.2$ K nach Ligandenfeld-rechnungen. Die Bezeichnungen:

- 1 $\hat{=}$ Zustandsraum $^5T_{2g}$ (Pulver, kub. Symmetrie)
- 2 $\hat{=}$ Zustandsraum 5D (Pulver, kub. Symmetrie)
- 3 $\hat{=}$ Zustandsraum $^5T_{2g}$ (axiales Krist.feld $\delta_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$ und $H_a \parallel (0,0,1)$ -Richtung)
- 4 $\hat{=}$ Zustandsraum $^5T_{2g}$ (wie 3, aber $H_a \parallel (1,0,0)$ -Richt.)

(die Richtungsangaben beziehen sich auf das D_4 -System)



Tab.6: Die $H_i = H_i(H_a)$ Abhängigkeiten der Abb.11 ergeben die folgenden Reduktionsfaktoren K_L für den Bahndrehimpuls (Beschreibung von K_L s. Text oben).

$T = 4.2$ K

H_a (KG)	10	30	80
$K_L(^5D, \text{kub.})$	0.72	0.77	0.72
$K_L(^5T_{2g}, \text{kub.})$	0.95	0.95	0.89

(Fortsetzung der Tab. 6)

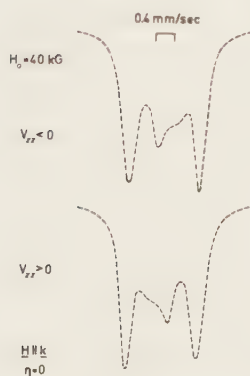
$$H_a = 30 \text{ KG}$$

T (K)	4.2	8.9	12.0	18.0
$K_L (^5T_{2g}, \text{kub.})$	0.95	0.81	0.84	0.84

Die in Tab. 6 auftretenden Reduktionsfaktoren K_L zeigen eine (schwache) Abhängigkeit vom Magnetfeld und eine Abhängigkeit von der Temperatur. Dies ist ein Hinweis auf einen anderen Ursprung der K_L , da Kovalenz keine solchen Abhängigkeiten erzeugen kann.

Mössbauermessungen bei hohen Temperaturen und äußeren Magnetfeldern erlauben Aussagen über das Vorzeichen der Quadrupolsplaltung ($\text{sign}(eQV_{zz})$), die Folge einer Kristallfeldstörung ist, zu machen: Bei solchen Temperaturen mitteln sich

die induzierten Quadrupolaufspaltungen und die inneren Magnetfelder über die thermische Besetzung der Niveaus weg. Übrig bleiben die statische Quadrupolaufspaltung und das äußere Magnetfeld, das bei einem Pulver alle möglichen Stellungen zu den Hauptachsen des elektrischen Feldgradienten einnehmen kann. Unter solchen Verhältnissen folgen die nebenstehenden Spektren, die einen Vergleich mit den $T = 151 \text{ K}$ Mössbauermessungen (Abb. 4) zulassen ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$). Aus der Asymmetrie der inneren Linien folgt dabei: $\text{sign}(eQV_{zz}) = -1$.



Unter bestimmten Voraussetzungen kann aus dem Vorzeichen von eQV_{zz} auf die Symmetrie der Kristallfeldstörung geschlossen werden: Legt man das Dublett (aus dem $^5T_{2g}$ durch Kristallfeldaufspaltung hervorgegangen) auf eine höhere Energie als das Singulett des $^5T_{2g}$, dann kann nur eine D_3 -Symmetrie dieses Vorzeichen erzeugen, wählt man dagegen die umgekehrte Anordnung, dann ist eine D_4 -Symmetrie nötig. Aus den Magnetfeldspektren kann keine eindeutige Aussage für die eine oder andere Anordnung gemacht werden. Wegen der mit $Fe(H_2O)_6SiF_6$ vergleichbaren Kristallstruktur spricht vieles dafür, daß die bei diesem festgestellte Anordnung (Dublett oben) auch hier auftritt, was D_3 -Symmetrie favorisiert.

IV.5. Temperaturverhalten der magn. Suszeptibilitäten nach Ligandenfeldrechnungen

Nach dem Ligandenfeldansatz wurden magn. Suszeptibilitäten für Temperaturen $5 K \leq T \leq 120 K$ berechnet (5D -Raum). Paßt man die reziproken Suszeptibilitäten $1/\chi$ (Pulverwerte) bei einer Temperatur (hier $T = 70 K$) an die Messung an, so folgen für einen kubischen und einen nichtkubischen (axiales Kristallfeld mit $\delta_1 = 100 \text{ cm}^{-1}$) Datensatz die Werte (Tab.7):

Tab.7: Reziproke magn. Suszeptibilitäten bei $H_a = 10 \text{ KG}$. Die theoretischen Werte sind bei $T = 70 K$ an die Messung angepaßt.

T (K)	5	12	18	29	50	90	120
$1/\chi$ (5D , kub.)	0.083	0.187	0.274	0.437	0.683	1.131	1.468
$1/\chi$ (5D , n.kub)	0.111	0.192				1.120	1.457
$1/\chi$ (Exp.)	0.140	0.225	0.280	0.390	0.640	1.285	

($1/\chi$ in g G/emu gegeben)

Bei hohen Temperaturen verhalten sich der kubische und der nichtkubische Datensatz nahezu gleich. Es ergibt sich hier ein Curie-Weiss Verhalten mit $\Theta \approx -8 K$ ($1/\chi = C/(T-\Theta)$).

IV.6. Diskussion der Ergebnisse nach Ligandenfeldrechnungen.

Ein interessantes Verhalten zeigen die Temperaturabhängigkeiten der Quadrupolaufspaltung der Substanzen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$. Die des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ wurde in der Ligandenfeldnäherung untersucht. Es konnte durch ein nahezu linear steigendes axiales Kristallfeld erklärt werden, das von $\delta_1 \approx 6 \text{ cm}^{-1}$ bei $T = 4.2 \text{ K}$ auf $\delta_1 \approx 120 \text{ cm}^{-1}$ bei $T = 300 \text{ K}$ anstieg. Damit wird die Fragestellung interessant, welche Mechanismen ein solches Verhalten produzieren können.

Ein naheliegender Mechanismus stellt eine anisotrope thermische Ausdehnung des Gitters dar. Bei hexagonalen Kristallen sind thermische Ausdehnungskoeffizienten bekannt, die eine Änderung des c/a-Verhältnisses um 1-2 % zwischen $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 300 \text{ K}$ bewirken können /45/. Allerdings bedeutet dies nur eine Änderung der Einheitszelle. Es ist damit wenig über die anisotrope Veränderung des H_2O -Oktaeders ausgesagt. Die am H_2O -Oktaeder notwendige Änderung kann nach folgendem Modell abgeschätzt werden: Die elektrostatische Wirkung der Liganden ist in guter Näherung durch die Wirkung von Punktdipolen an den Orten der Liganden darstellbar. Bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung hängt die Kristallfeldaufspaltung des $^5\text{T}_{2g}$ durch ein axiales Kristallfeld von der Geometrie der Liganden ab. Wird das Potential nach Kugelfunktionen entwickelt, so gilt für die Kristallfeldaufspaltung (s. Anhang 4):

$$\delta_1 = 3/7 (5/4\pi)^{1/2} b_{20} \langle r^2 \rangle \text{ und } b_{20} = 3/2 (4\pi/5)^{1/2} 4pe(1/R_{\parallel}^4 - 1/R_{\perp}^4)$$

(pe = Dipolmoment der Liganden, $R_{\parallel}$ = Abstand der Liganden entlang der vierzähligen Achse, $R_{\perp}$ = Abstand in der Ebene senkrecht dazu).

Ein einfaches Beispiel für ein axiales Feld ist mit $R_{\parallel} = R(1+\epsilon)$ und $R_{\perp} = R$ (R = kubischer Abstand) gegeben. Mit den bekannten

Werten für das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($p_0 = 3.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$, $\langle r^2 \rangle = 1.393 a_0^2$, $a_0 = 5.292 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$, $R = 2.1 \text{ \AA} / 5 /$) folgt: $\delta_1 = 2.2 \cdot 10^4 \text{ \AA} / R \text{ cm}^{-1}$.

Die Kristallfeldaufspaltung $\delta_1 = 120 \text{ cm}^{-1}$ ist demnach mit einem $\text{E}/R = 6 \cdot 10^{-3}$ darstellbar. Diese Größenordnung liegt beträchtlich unter der nach der anisotropen thermischen Ausdehnung möglichen Größenordnung für die Verzerrungen. Damit könnte dieser Prozeß durchaus verantwortlich für den Anstieg der Quadrupolaufspaltung mit wachsender Temperatur sein.

Gegen diese einfache Interpretation sprechen allerdings die Knicke im thermischen Verhalten der Quadrupolaufspaltung (doppellogarithmisch aufgetragen), der reziproken Suszeptibilität und der Röntgenintensitäten, die einen eher unstetigen Prozeß vermuten lassen, wie er bei kristallographischen Phasenübergängen auftritt. Auch die Quadrupolaufspaltungen des $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ sind mit einer anisotropen thermischen Ausdehnung nur schwer in Einklang zu bringen: Gleiche Kristallstrukturen und vergleichbare Gitterdimensionen sollten gleiches Verhalten bei thermischer Ausdehnung bedingen.

Starke Temperaturabhängigkeiten der Ligandenfeldparameter sind auch bei anderen $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Verbindungen anzutreffen. Beispiele dafür sind: Temperaturabhängigkeit des Kristallfeldes in $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$ /26/, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SiF}_6$ /27/ und in $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /5/. Temperaturabhängigkeiten von Ligandenfeldparametern in diesen Substanzen scheinen daher von allgemeinerer Natur zu sein.

Ein Prozeß allgemeinerer Natur, der Temperaturabhängigkeiten bewirken kann, ist die Jahn-Teller-Kopplung. Besonders bei der lokalen kubischen Symmetrie am Fe^{2+} -Platz im $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ sollte diese Kopplung auftreten, da hier eine hohe Bahnentartung ($L=2$) und Spinentartung ($S=2$) vorliegt. Dem Theorem von Jahn und Teller /28/ zufolge, kann diese Kopplung zu einer Symmetriesenkung des Ligandenoktaeders führen: "Besitzt ein Molekül eine elektronische Entartung auf Grund der symme -

trischen Anordnung seiner Atome, so ist das Molekül einer Verzerrung der Atomanordnung gegenüber instabil. Die entstehende Asymmetrie hebt die elektronische Entartung auf. Ausnahmen von dieser Regel treten nur bei linearen Molekülen auf."

Die Formulierung des Theorems entspricht dem Grenzfall eines statischen Jahn-Teller Effektes. Ein anderer Grenzfall der Jahn-Teller Kopplung, die "dynamische Jahn-Teller Kopplung", erhält zwar die Symmetrie des Moleküls, es werden aber Matrixelemente elektronischer Operatoren beeinflusst. Eine Temperaturabhängigkeit von Erwartungswerten elektronischer Operatoren wird für beide Fälle durch die an der Kopplung beteiligten Phononen bewirkt.

Auch bei Kristallfelddaufspaltungen sollte diese Kopplung eine Rolle spielen, solange eine elektronische Entartung noch vorhanden ist (axiales Kristallfeld).

Im Folgenden werden Konsequenzen der Jahn-Teller Kopplung für den Bahngrundzustand diskutiert ($^5T_{2g}$).

V. Dynamisches Ligandenfeldmodell

V.1. Statischer und dynamischer Jahn-Teller Effekt.

Infolge der JT-Kopplung (Jahn-Teller Kopplung) wird das Potential V , in dem sich die Elektronen des JT-Ions bewegen, parametrisch von den Auslenkungen der Gitteratome abhängig. Zu lösen ist in diesem Fall die Schrödingergleichung

$$(5.1) \quad H_{\text{vib}}(p, q, P, Q) \psi(q, Q) = [E_{\text{kin}}(P) + E_{\text{kin}}(p) + H_{\text{el}}(Q) + V(q, Q)] \psi(q, Q) = E \psi(q, Q)$$

(p, q = elektr. Variablen; P, Q = Gittervariablen;

$$H_{\text{el}}(Q) = 1/2 \sum_i m_i \omega_i^2 Q_i^2 ; E_{\text{kin}}(P) = \sum_i 1/(2m_i) P_i^2).$$

Die $\psi(q, Q)$ werden als vibronische Zustandsfunktionen bezeichnet.

net.

Der Lösungsansatz für (5. 1) erfolgt in der Regel in einer von Born und Oppenheimer vorgeschlagenen Näherung. Dabei wird eine vibronische Zustandsfunktion als Produkt eines elektronischen Anteils $\varphi(q, Q)$ und eines Gitteranteils $\chi(Q)$ angesetzt /29/:

$$(5.2) \quad \Psi(q, Q) = \varphi(q, Q) \cdot \chi(Q).$$

Der elektronische Anteil ist dabei Lösung von

$$(5.3) \quad (E_{\text{kin}}(p) + V(q, Q)) \varphi(q, Q) = E_e(Q) \varphi(q, Q)$$

Der Schwingungsanteil folgt aus:

$$(5.4) \quad (E_{\text{kin}}(P) + H_{\text{el}}(Q) + E_e(Q)) \chi(Q) = E \chi(Q).$$

Diese Näherung ist aber nur gut, wenn die elektronischen Niveaustände groß sind gegenüber den Phononenenergien. Komplikationen ergeben sich, wenn diese Forderung nicht mehr erfüllt ist. In diesem Fall wird die Born-Oppenheimer Näherung ersetzt durch

$$(5.5) \quad \Psi(q, Q) = \sum_i a_i \varphi_i(q, Q) \cdot \chi_i(Q).$$

Die $\chi_i(Q)$ genügen nun einem System gekoppelter Differentialgleichungen der Form (5.4) /29,37/.

Die Zustandsfunktionen (5.5) sind nur in Sonderfällen in den elektronischen Anteil und den Gitteranteil separierbar.

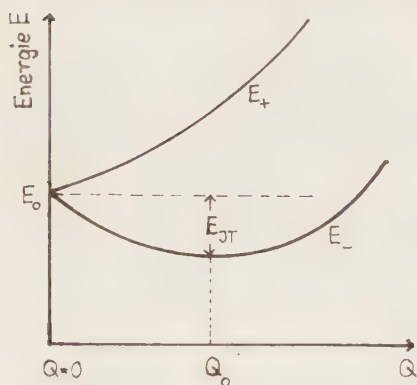
In zwei Grenzfällen wird H_{vib} leichter zugänglich: Wenn die Kopplung der Elektronen an die Auslenkungen der Gitteratome wesentlich stärker ist als die Energie der Phononen, so werden die Gitteratome fest an neue Gleichgewichtslagen gebunden, um die sich die Gitteratome nur mehr elastisch bewegen. Das Problem ist hier im wesentlichen durch die Bestimmung der Gleichgewichtslagen gelöst ("Statischer Jahn-Teller Effekt"). Die Entstehung neuer Gleichgewichtslagen kann man sich folgendermaßen vorstellen:

Für kleine Auslenkungen Q aus der Ruhelage (symmetrische Lage) ist $V(q, Q)$ vorwiegend durch das lineare Glied in der Taylorentwicklung nach Q bestimmt. Mit diesem in Q linearen Verhalten spaltet z.B. ein elektronisches Dublett in die Eigen-

werte $E_{+,-}$ auf. Da die elastische Energie in Q quadratisch ist, überwiegt für kleine Q das lineare Absenken der Gesamtenergie. Für größere Q wird das Verhalten durch das positive H_{el} bestimmt. Infolgedessen wird bei Q_0 ein neues Minimum erreicht (s. links). Die Energieabsenkung wird als JT-Energie E_{JT} bezeichnet.

Je nach der elektronischen Entartung und Symmetrie der Atomauslenkungen ist eine Vielfalt von

Gleichgewichtskonfigurationen möglich.



Der zweite leichter zugängliche Grenzfall ergibt sich dann, wenn die Kopplungsenergie kleiner wird als die Spin-Bahn-Kopplungsaufspaltungen ($\approx \lambda$). Hier kann die JT-Kopplung in Störung auf die Spin-Bahn-Zustände behandelt werden. Die Niveaus nach Spin-Bahn-Kopplung (in der symmetrischen Konfiguration) sind durch den Gesamtdrehimpuls J bestimmt. JT-Operatoren ($\partial V(q, Q) / \partial Q_0$) müssen bezüglich dieser Niveaus behandelt werden. Sie werden bezüglich des Grundzustandes ($J=1$) um den Faktor 10 gegenüber dem Bahngrundzustand T_{2g} reduziert (s. Anhang 2). Die JT-Energie ist somit um den Faktor 100 kleiner (bei Spin-Bahn-Kopplung) als im reinen kubischen Grundzustand ohne Spin-Bahn-Kopplung (Matrizelemente von JT-Operatoren erscheinen nur auf der Nebendiagonale). In diesem Sinn wird von einer Stabilisierung der Spin-Bahn-Kopplung gegenüber JT-Kopplung gesprochen. Daher wurden auch JT-Effekte in Fe^{2+} -Verbindungen als nicht für

beobachtbar gehalten. Es war der Verdienst von S. Ham, der als charakteristische Folgeerscheinung der JT-Kopplung auch in Fällen schwacher Kopplung, wie es in Fe^{2+} -Verbindungen der Fall ist, die Reduzierung bestimmter Matrixelemente elektronischer Operatoren erkannte, die meßbar sein sollte.

Für Kopplungsfälle, bei denen die Kopplungsenergie (E_{JT}) vergleichbar mit den Energien der Gitterschwingungen sind, muß eine deutliche Kopplung an die Gitterschwingungen stattfinden (dynamischer JT-Effekt). Die Symmetrie des Komplexes bleibt in diesem Fall kubisch /29/.

Die Symmetrie des Komplexes im Grenzfall der statischen JT-Kopplung ist bestimmt durch die Symmetrie der gestörten Gleichgewichtskonfigurationen. Sie wird daher im allgemeinen niedriger sein als die Ausgangssymmetrie.

Experimentelle Nachweise für JT-Effekte in Kristallen sind mit verschiedenen Meßmethoden erbracht worden. Speziell für Fe^{2+} -Verbindungen existieren aber nur wenige experimentelle Bestätigungen für JT-Effekte (Spin-Bahn-Kopplung). Die Nachweise erfolgten mit optischen Messungen /30/, mit ESR /31/ und mit Mössbauermessungen /25/.

V.2. Matrixelemente der JT-Kopplung

Typisch für die JT-Kopplung ist das Verhalten von Matrixelementen elektronischer Operatoren O_i . Sie ergeben sich mit den vibronischen Zuständen $\Psi_k(q, Q) = \varphi_k(q, Q) \chi_k(Q)$ zu

$$(5.6) \quad \langle \Psi_k(q, Q) | O_i | \Psi_l(q, Q) \rangle = \int \chi_k^*(Q) \cdot O(Q) \chi_l(Q) dQ$$

$$\text{und} \quad O(Q) = \int \varphi_k^*(q, Q) \cdot O_i \cdot \varphi_l(q, Q) dq$$

Das elektronische Matrixelement muß hier zusätzlich über die Gewichtsfunktion $|\chi(Q)|^2$ gemittelt werden. Für einen statischen Kopplungsfall geht $O(Q)$ in $O(Q_0)$ (Q_0 = gestörte Gleichgewichtslage) über. Die Gewichtsfunktion ist in diesem Fall im Q -

Raum stark lokalisiert. Besonders die nichtdiagonalen Matrixelemente ($k = 1$) werden dann infolge des geringen Überlapps reduziert. Im dynamischen Kopplungsfall tritt keine ausgeprägte Lokalisierung auf, wodurch die Reduzierung geringer ausfällt (typische Reduzierung 10 - 50 %). Diese selektive Reduzierung wird Ham-Effekt genannt.

Zur expliziten Berechnung der Matrixelemente (5.6) sind die vibronischen Zustandsfunktionen noch näher zu spezifizieren. Aus der Ligandenfeldrechnung kann für das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ geschlossen werden, daß die JT-Kopplung in Störung (gemeinsam mit L.S.) auf die kubischen Zustände zu behandeln ist. Damit sind als die ungestörten elektronischen Zustände die des ${}^5\text{T}_{2g}$ zu nehmen (der ${}^2\text{E}_g$ bleibt unberücksichtigt). Als ungestörte Gitterzustände werden die Zustände eines harmonischen Gitters verwendet.

Die Energie eines harmonischen Gitters kann durch eine lineare Transformation auf die Form gebracht werden:

$$(5.7) \quad H_G = 1/2 \sum_{\alpha, i} (m_{\alpha}^{-1} P_{\alpha, i}^2 + m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha, i}^2)$$

($Q_{\alpha, i}$ = Normalkoordinate des Gitters, $P_{\alpha, i}$ = zu $Q_{\alpha, i}$ konjugierte Variable;

$i = 1, \dots, f_{\alpha}$, f_{α} = Entartungsgrad; m_{α} = eff. Masse)

Da (5.7) in eine Summe zerfällt, stellen sich die Eigenfunktionen als Produkt dar /32/:

$$(5.8) \quad \chi_{k(Q_{\alpha, 1}, \dots)} = \prod_{\alpha, k} a_{\alpha, k} \exp(-1/2 c_{\alpha}^2 \sum_i Q_{\alpha, i}^2) \prod_i H_{n_{\alpha, i}}(c_{\alpha} Q_{\alpha, i})$$

($H_{n_{\alpha, i}}(c_{\alpha} Q_{\alpha, i})$ = Hermitepolynom vom Grade $n_{\alpha, i}$,
 $c_{\alpha} = (\omega_{\alpha} m_{\alpha} / \hbar)^{1/2}$, $a_{\alpha, k}$ = Normierungskonstante) .

Als Eigenwerte folgen:

$$(5.9) \quad E_{n_{\alpha}} = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \sum_i (n_{\alpha, i} + 1/2) = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (n_{\alpha} + f_{\alpha}/2)$$

$$(n_{\alpha} = \sum_i n_{\alpha, i})$$

Die Energie E_n ist außer von ω_α nur durch n_α bestimmt. Daher gibt die Zahl der Kombinationsmöglichkeiten, wie oft ein n_α aus den Zahlen $n_{\alpha,i}$ gebildet werden kann, den Entartungsgrad an. Für eine zweifach entartete Normalschwingung ($f_\alpha = 2$) ergibt sich der Entartungsgrad ($n_\alpha + 1$), für eine dreifach entartete Normalschwingung ($f_\alpha = 3$) der Entartungsgrad $1/2(n_\alpha + 1) \cdot (n_\alpha + 2)$. Der Grundzustand ($n_\alpha = 0$) wird daher immer nur aus einem Zustand bestehen. Da der Exponentialfaktor der Eigenfunktion χ_k invariant gegenüber den Symmetrietransformationen des Gitters ist, wird das Transformationsverhalten der Eigenfunktion allein durch das Produkt der Hermitepolynome bestimmt. Daraus folgt insbesondere, daß der vibronische Grundzustand das Transformationsverhalten des elektronischen Anteils besitzt und sich somit ebenfalls nach T_{2g} transformiert (ebenso wie der Spin-Bahn-Kopplungsgrundzustand).

Der elektronische Hamiltonoperator kann nach diesen Normalkoordinaten $Q_{\alpha,i}$ entwickelt werden:

$$(5.10) \quad H(q, p, Q) = E_{\text{kin}}(p) + V(q, Q=0) + \sum_{\alpha,i} (\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0 Q_{\alpha,i} + \dots$$

Das lineare Glied in (5.11) stellt das übliche JT-Kopplungsglied dar, während $V(q, Q=0)$ das kubische Potential enthält. Da die $Q_{\alpha,i}$ sich nach der Symmetriegruppe des Gitters (bzw. des Komplexes) transformieren, kann mit dem bekannten Transformationsverhalten der $Q_{\alpha,i}$ und dem damit ebenfalls bekannten Transformationsverhalten der vibronischen Zustandsfunktionen eine Auswahl der möglichen JT-Terme in (5.10) getroffen werden: $H(q, p, Q)$ transformiert sich nach der A_1 -Darstellung, also muß auch die Summe $\sum_{\alpha,i} (\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0 Q_{\alpha,i}$ sich nach dieser Darstellung transformieren. Daraus folgt, daß die elektronischen Operatoren $(\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0$ zu den gleichen Darstellungen gehören müssen wie die $Q_{\alpha,i}$.

Da die Operatoren $(\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0$ auf die elektronischen Anteile der vibronischen Zustandsfunktionen wirken, kann für

die Matrixelemente eine weitere Einschränkung gemacht werden: Sie sind nur dann von Null verschieden, wenn die Darstellung, nach der sich der elektronische JT-Operator transformiert, in dem Direkten Produkt der Darstellungen, nach denen sich der elektronische Anteil der vibronischen Funktionen transformiert, enthalten ist.

Diese Aussagen werden in Kap.V.3. für das Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung konkretisiert.

Der Gitteranteil $\chi(Q)$ liefert ebenfalls noch Regeln für das Auftreten von Matrixelementen des linearen JT-Terms.

Für die vibronischen Zustände $\psi_k(q, Q) = \sum_s a_{k,s} \varphi_{k,s}(q, Q) \chi_{k,s}(Q)$ folgt:

$$(5.11) \langle \psi_k(q, Q) | (\partial v(q, Q) / \partial Q)_0 | \psi_j(q, Q) \rangle = \sum_{s, \ell} a_{k,s} a_{j,\ell} \langle \varphi_{k,s}(q, Q) | (\partial v(q, Q) / \partial Q)_0 | \varphi_{j,\ell}(q, Q) \rangle \cdot \langle \chi_{k,s}(Q) | Q | \chi_{j,\ell}(Q) \rangle$$

Wegen des Oszillatoranteils in (5.11) werden die Matrixelemente nur dann von Null verschieden, wenn $\chi_{k,s}(Q)$ und $\chi_{j,\ell}(Q)$ für ein (s, ℓ) Oszillatoren beschreiben, die sich in der Anregungsstufe um ein $\hbar\omega$ unterscheiden. Für lineare Operatoren treten Matrixelemente somit nur auf der Nebendiagonale auf (Hamiltonoperator in Matrixschreibweise).

V.3. JT-Matrixelemente für Fe^{2+} in oktaedrischer Umgebung

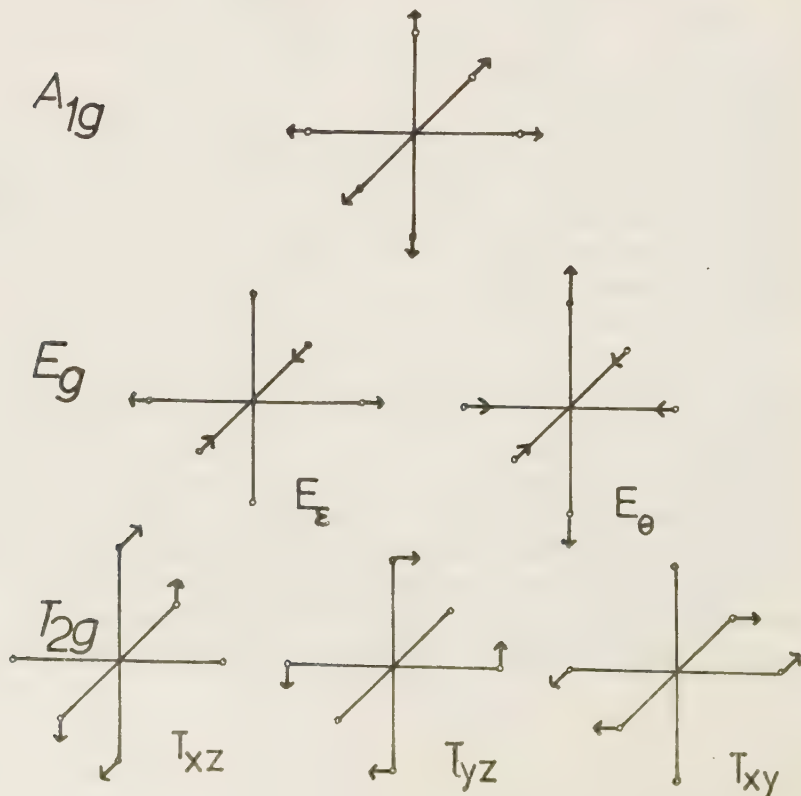
Wie im Ligandenfeldmodell soll auch hier die Kopplung des JT-Ions nur mit den Liganden erfolgen (Cluster-Modell), also für den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex nur Kopplung mit den H_2O -Liganden. Die harmonischen Auslenkungen dieser H_2O -Liganden können nach Darstellungen der kubischen Symmetriegruppe klassifiziert werden. Sieht man von einer Translationsbewegung und

einer Rotation des Komplexes ab, so können die 15 verbleibenden Auslenkungen der Liganden in die folgenden Normal - schwingungen transformiert werden /16/ (es werden die dazu gehörenden Darstellungen angegeben):

$$(5.12) \quad D(\text{Oktaeder}) = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{2u} + 2T_{1u} .$$

Wegen des geraden Transformationsverhalten der T_{2g} -Zustände des Fe^{2+} ($\psi(q, Q) \propto \psi(^5T_{2g})$ in dieser Näherung) gegen Raum - spiegelung verschwinden in erster Näherung die Matrixele - mente der ungeraden Normalschwingungen. Nur die geraden (drei) Darstellungen müssen weiter betrachtet werden.

Abb.12: Die geraden Normalschwingungen des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Okta - eders. Die Pfeile geben die Größe und momentane Richtung der Auslenkungen an /46/.



Die drei geraden Darstellungen von (5.13) sind zugleich auch im Direkten Produkt der T_{2g} -Darstellungen (Bahnzustände) enthalten. Es fallen damit keine weiteren Terme weg.

Von den Kopplungen an die Normalschwingungen, die sich wie Komponenten der E_g -Darstellung ("E-Mode-Kopplung") und wie die Komponenten der T_{2g} -Darstellung ("T-Mode-Kopplung") transformieren, wird ein deutlicher Einfluß auf die Beobachtungsgrößen erwartet, da diese Normalschwingungen mit Oktaederverzerrungen verbunden sind.

Bevor die einzelnen Kopplungsarten näher diskutiert werden, soll noch angegeben werden, wie statische Verzerrungen des Gitters im Kopplungsschema einzuführen sind.

V.4. Statisches Kristallfeld bei JT-Kopplung.

Eine statische Verzerrung des Gitters ist z.B. gegeben, wenn die kubische Einheitszelle in eine nichtkubische Einheitszelle verzerrt wird, wie es beim $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ der Fall ist. Infolge von statischen Verschiebungen Q^i geht die Gitterenergie über in $(Q_{\alpha,i} \rightarrow Q_{\alpha,i} + Q_{\alpha}^i)$

$$(5.13) \quad H_G = 1/2 \sum_{\alpha,i} (m_{\alpha}^{-1} p_{\alpha,i}^2 + m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha,i}') = \\ = 1/2 \sum_{\alpha,i} (m_{\alpha}^{-1} p_{\alpha,i}^2 + m_{\alpha} \omega_{\alpha}^2 (Q_{\alpha,i} + Q_{\alpha}^i)^2).$$

Für den linearen JT-Term gilt dann für kleine Auslenkungen

$$(5.14) \quad (\partial V(q, Q') / \partial Q_{\alpha,i}')_0 Q_{\alpha,i}' \approx (\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0 Q_{\alpha,i} + (\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0 Q_{\alpha}^i$$

Der gesamte Hamiltonoperator kann bis auf den zusätzlichen Term $(\partial V(q, Q) / \partial Q_{\alpha,i})_0 Q_{\alpha}^i$ in die alte Form gebracht werden (die $Q_{\alpha,i}'$ bedeuten darin allerdings Schwerpunktsverschobene Normalschwingungen). Der zusätzliche Term entspricht dem Ligandenfeld in dem Ligandenfeldmodell.

V.5. Kopplungsschema für ε -Mode- und kombinierte ε - und τ -Mode-Kopplung

V.5.1. ε -Mode-Kopplung

Der Hamiltonoperator für die ε -Mode-Kopplung wird üblicherweise in der Form geschrieben /29/:

$$(5.15) \quad H = H_0 + V_E(E_\varepsilon Q_\varepsilon + E_\theta Q_\theta)$$

(H_0 enthält alle elektr. Operatoren bis auf den JT-Term,

Q_ε und Q_θ sind die Komponenten der E_g -Darstellung (Abb.12)

$$V_E = \langle T_{2g} \| (\partial V(q, Q) / \partial Q_i)_0 \| T_{2g} \rangle \quad i = \varepsilon, \theta,$$

E_ε und E_θ beschreiben die JT-Operatoren bezüglich des Transformationsverhalten (s. Anhang 1)).

Mit den Operatoren E_ε und E_θ , die im Anhang 1 aufgeführt sind, den vibronischen Zuständen $\psi_i = \varphi_i \chi_i$ ($\varphi_i = {}^5T_{2g}$ -Zustand, $\chi_i =$ Oszillatorfunktion des Oktaeders (E_g) und dem reduzierten Matrixelement V_E kann der Hamiltonoperator in Matrixschreibweise formuliert werden (Tab.8).

Da die JT-Operatoren E_θ und E_ε diagonal bezüglich der Elektronenzustände sind, folgen aus der Kopplung als vibronische Zustände reine Born-Oppenheimer-Funktionen (ohne λ L.S. und Kristallfelder), deren Schwingungsanteil Oszillatoren in verschobenen Gleichgewichtslagen entspricht (Konfigurationsschema: 3 Oszillatortöpfe, die in der $(Q_\varepsilon, Q_\theta)$ -Ebene durch 120° -Drehung einander übergehen. Ein bestimmter elektronischer Zustand ist dabei einem bestimmten Oszillatortopf zugeordnet /16,29/).

Für den vibronischen Grundzustand kann für $E_{JT} \gg \hbar$ der Reduktionsfaktor für elektronische Operatoren in analytischer Form angegeben werden /16/. Für den Bahndrehimpulsoperator gilt dabei: $\langle L \rangle_{\text{vibr}} = K_L \langle L \rangle$ und $K_L = \exp(-3/2 E_{JT}/\hbar\omega)$ (mit $E_{JT} = V_E^2/(2m\omega_g^2)$) (${}^5T_{2g}$).

Tab.8: ε -Mode-Kopplungsschema (bis $2 \hbar \omega$).

$\chi(0,0)$			$\chi(1,0)$			$\chi(0,1)$			$\chi(2,0)$			$\chi(1,1)$			$\chi(0,2)$		
$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$
M			$2W_0$			0											
			$-W_0$			$-\bar{W}_0$											
			$-W_0$			$\bar{W}_0$											
			$\hbar\omega$						$2W_1$			0					
			$+M$	$\hbar\omega$					$-W_1$			$-\bar{W}_0$					
			$\hbar\omega$						$-W_1$			$\bar{W}_0$					
						$\hbar\omega$						$2W_0$			0		
						$\hbar\omega$						$-W_0$			$-\bar{W}_1$		
						$+M$	$\hbar\omega$					$-W_0$			$\bar{W}_1$		
									$2\hbar\omega$								
									$2\hbar\omega$								
									$+M$	$2\hbar\omega$							
												$2\hbar\omega$					
												$+M$	$2\hbar\omega$				
													$2\hbar\omega$				
															$2\hbar\omega$		
															$+M$	$2\hbar\omega$	
																$2\hbar\omega$	

$$|1\rangle = |xy\rangle, |2\rangle = |xz\rangle, |3\rangle = |yz\rangle$$

$$M = \lambda \underline{L} \cdot \underline{S} + H_{\text{kri}} (\text{nichtkubisch}) + H_{\text{Zeeman}} \quad (15 \times 15\text{-Matrix})$$

$$W_i = 1/2 \cdot (E_{JT} \cdot \hbar\omega(i+1))^{1/2}, \bar{W}_i = (3)^{1/2} W_i \quad (E_{JT} = V_E^2 / (2m\omega_E^2)) / s.33/$$

$$\chi(i,j) = a_{i,j} \prod_S \exp(-1/2 c_E^2 Q_S^2) H_{n_{E,S}}(c_E Q_S) \quad (n_{E,E} = i, n_{E,\theta} = j)$$

$$a_{i,j} = \text{Norm.konstante} \quad (S = E, \theta)$$

V.5.2. Kombinierte Kopplung ($\mathcal{E}$ - und $\mathcal{T}$ -Mode)

Das lineare JT-Kopplungsglied wird hier in folgender Weise formuliert /29/:

$$(5.16) \quad H = H_0 + V_E(Q_E E_E + Q_\theta E_\theta) + V_T(Q_{xy} T_{xy} + Q_{xz} T_{xz} + Q_{yz} T_{yz})$$

$$(V_T = \langle T_{2g} \| (\partial V(q, Q) / \partial Q_i) \| T_{2g} \rangle, \quad i = xy, xz, yz)$$

T_i = elektr. Operatoren der T_{2g} -Darstellung (s. Anh.),
zu den übrigen Größen s. Kap. V.5.1.)

Das Kopplungsschema für den kombinierten Fall ist in Tab. 9 zu finden. Aus ihr kann die Problematik dieser Kopplung ersehen werden: Die Dimension der Matrix bis zu einem bestimmten Oszillatoranregungszustand ist hier wesentlich größer als im reinen $\mathcal{E}$ -Mode-Fall (bis 1 $\hbar\omega$: Dimension = 5×36 ; im Vergleich dazu der $\mathcal{E}$ -Mode-Fall bis 1 $\hbar\omega$: Dimension = 5×9). Wenn Effekte bis Zimmertemperatur erklärt werden sollen, so muß wegen $kT \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ und $\hbar\omega \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ der Zustandsraum mindestens bis 2 $\hbar\omega$ ausgedehnt werden.

Da die JT-Operatoren T_i nicht mehr diagonal sind, folgen aus der Kopplung vibronische Funktionen, die keine reine Born-Oppenheimer-Funktionen sind. Das Konfigurationschema, das sich in diesem Fall ergibt, ist von komplexerer Natur.

In (5.16) treten die beiden reduzierten Matrixelemente V_E und V_T auf, die entscheidend in die Rechnung eingehen. Für das Fe^{2+} -Ion sind sie nicht genau bekannt. Aus Modellrechnungen /37/ kann aber für das paramagnetische d^6 -Ion das Verhältnis

$$(5.17) \quad E_{JT}(\mathcal{E})/E_{JT}(\mathcal{T}) = 1.83 (\omega_T/\omega_E)^2$$

$$(E_{JT}(\mathcal{E}) = V_E^2/(2m\omega_E^2), \quad E_{JT}(\mathcal{T}) = 2/3 V_T^2/(m\omega_E^2))$$

geschlossen werden.

Tab.9: Kombiniertes Kopplungsschema bis $1 \hbar\omega$.

$\chi(0,0,0)$			$\chi(1,0,0)$			$\chi(0,1,0)$			$\chi(0,0,1)$		
$\chi(0,0)$	$\chi(1,0)$	$\chi(0,1)$	$\chi(0,0)$	$\chi(1,0)$	$\chi(0,1)$	$\chi(0,0)$	$\chi(1,0)$	$\chi(0,1)$	$\chi(0,0)$	$\chi(1,0)$	$\chi(0,1)$
M	E_{θ}^1	E_{ε}^1	T_{xy}^1			T_{xz}^1			T_{yz}^1		
	M_{ε}^1		T_{xy}^1			T_{xz}^1			T_{yz}^1		
		M_{ε}^1		T_{xy}^1			T_{xz}^1			T_{yz}^1	
			M_{ε}^1								
				$M_{\varepsilon,\tau}^1$							
					$M_{\varepsilon,\tau}^1$						
						M_{ε}^1					
							$M_{\varepsilon,\tau}^1$				
								$M_{\varepsilon,\tau}^1$			
									M_{ε}^1		
										$M_{\varepsilon,\tau}^1$	
											$M_{\varepsilon,\tau}^1$

$M_{i,k}^j = M + j \cdot \hbar(\omega_i + \omega_k) E$, $M_i^j = M + j \hbar \omega_i E$ ($i, k = \varepsilon, \tau$; $E =$ Einheitsmatrix)

$M = \lambda \underline{L} \cdot \underline{S} + H_{\text{kri}}(\text{nichtkubisch}) + H_{\text{Zeeman}}$

(Fortsetzung von Tab.9)

$$T_s^j = T_s(E_{JT}(\tau) \cdot \hbar\omega_{\tau,j})^{1/2} \quad (s = xy, xz, yz; T_s \text{ s. Anhang 1})$$

$$E_l^j = E_l^s(E_{JT}(\varepsilon) \cdot \hbar\omega_{\varepsilon,j})^{1/2} \quad (l = \varepsilon, \theta; E_l \text{ s. Anhang 1})$$

$$\chi(i, j, k) = a_{i, j, k} \prod_s \exp(-1/2 c_{\tau, s}^2 Q_s^2) H_{n_{\tau, s}}(c_{\tau, s} Q_s) \text{ und}$$

$a_{i, j, k}$ = Normierungskonstante

$i = n_{\tau, s}$ für $s = xy, \dots$;

Die übrigen Größen sind in Tab.8 definiert.

V.6. Ergebnisse der JT-Rechnungen

In einer Diagonalisierungsprozedur wurde der gesamte Hamiltonoperator (5.1) behandelt. Neben dem linearen JT-Kopplungs-glied wurden $\lambda_{L,S}$, nichtkubische Kristallfelder und der Zeeman-term in die Rechnung mit eingeschlossen.

In der ε -Mode-Kopplung wurden Zustände bis $4 \hbar\omega$, in der kombinierten Kopplung Zustände bis $1 \hbar\omega$ berücksichtigt. Wegen der hohen Dimension der Matrix mußte zur Diagonalisierung eine geeignete Rechenprozedur entwickelt werden (Anhang 3). Die Anzahl der im ε -Mode-Kopplungsfall berücksichtigten Zustände gewährleistet eine Rechengenauigkeit für die Eigenwerte bei kleinem RT von $\approx 3\%$. Für höhere Temperaturen wird die Relevanz der Ergebnisse wegen der nicht mitgenommenen Oszillatorzustände vermindert. Im kombinierten Fall ist die Genauigkeit eine Größenordnung geringer.

Als Parameter wurden verwendet: Die Hyperfeinparameter h_L und h_F mit ihren freien Ionwerten, λ mit dem freien Ionwert, $\hbar\omega_{\varepsilon}$ und $\hbar\omega_{\tau}$, die JT-Energien $E_{JT}(\varepsilon)$ und $E_{JT}(\tau)$ und eine axiale Kristallfeldaufspaltung δ_1 .

Für die Oszillatorenergien gibt es Literaturangaben /34/. Dem zufolge liegen die Oszillatorenergien für den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex in der Größenordnung: $\hbar\omega_{\tau} = 100 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega_{\varepsilon} = 300 \text{ cm}^{-1}$. Messungen an $\text{A}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexen ($\text{A} = \text{Mg, Ni, Zn}$) /38, 39/ stehen damit in Einklang.

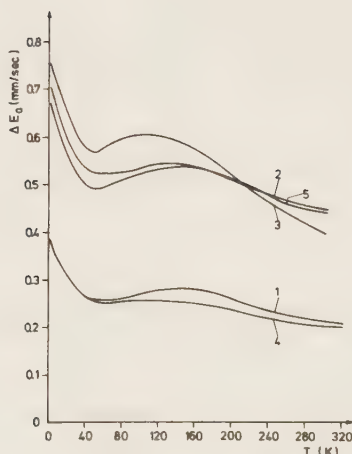
Aus (5.17) kann entnommen werden, daß mit diesen $\hbar\omega$'s für das Verhältnis der JT-Energien $E_{JT}(\mathcal{E})/E_{JT}(\tau) \rightarrow 0$ folgt. Dieser Grenzfall entspricht aber einer τ -Mode-Kopplung. Da für diese Kopplung qualitativ gleiche Ergebnisse wie im $\mathcal{E}$ -Mode-Kopplungsfall erwartet werden (aus Störungsrechnungsansätzen), werden solche Datensätze nicht näher diskutiert. Es wurden aber Datensätze für den kombinierten Fall gerechnet, die zwar das $\omega_\tau/\omega_\mathcal{E} = 1/3$ enthalten, aber andere Verhältnisse der JT-Energien enthalten. Für $E_{JT}(\mathcal{E})/E_{JT}(\tau) = 1$ konnte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden (s. unten). Daher werden die Ergebnisse mit diesem Datensatz vorgestellt.

a) Verhalten der Quadrupolaufspaltung bei JT-Kopplung.

Mit diesem Parametersatz folgen die thermischen Verläufe der Abb.13 (für den $\mathcal{E}$ -Mode wurde ein kleineres $\hbar\omega_\mathcal{E}$ eingesetzt, da eine stärkere Temperaturabhängigkeit für die Beobachtungsgrößen erwartet wurde). Bis auf einen kleinen Anstieg von ΔE_Q bei $T \approx 150$ K ergeben sich thermische Abhängigkeiten, wie sie auch im Ligandenfeldmodell festgestellt wurden.

Abb.13: Temperaturverhalten der Quadrupolaufspaltung bei JT-Kopplung und einer statischen Verzerrung der Liganden (Kristallfeldaufspaltung ϵ_1). Die Bezeichnungen:

$\mathcal{E}$ -Mode-Koppl.	1 $\hat{=}$ $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}, \hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}, \delta_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$
	2 $\hat{=}$ $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}, \hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}, \delta_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$
	3 $\hat{=}$ $E_{JT} = 60 \text{ cm}^{-1}, \hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}, \delta_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$
komb. Koppl.	4 $\hat{=}$ $E_{JT}(\mathcal{E})=E_{JT}(\tau) = 30 \text{ cm}^{-1}, \delta_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$
	5 $\hat{=}$ $E_{JT}(\mathcal{E})=E_{JT}(\tau) = 50 \text{ cm}^{-1}, \delta_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$
	($\hbar\omega_\tau = 100 \text{ cm}^{-1}$ und $\hbar\omega_\mathcal{E} = 300 \text{ cm}^{-1}$ jeweils)



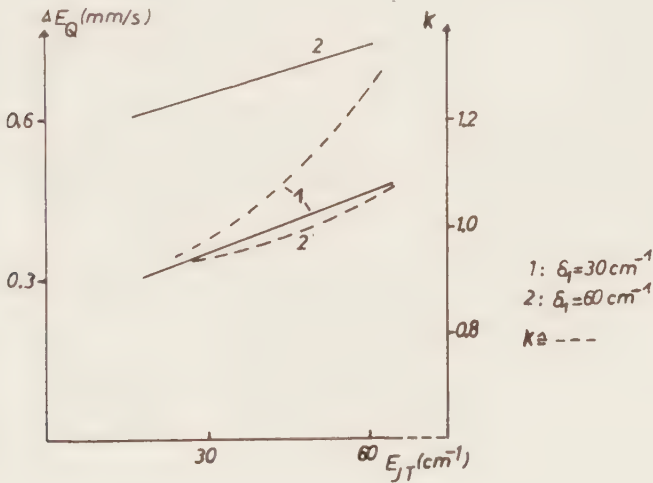
Offensichtlich sind die Temperaturabhängigkeiten des Modells nicht ausreichend, um die stark mit der Temperatur variierende ΔE_Q in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ und $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ zu beschreiben. Grund dafür ist das statische Kristallfeld, das als unabhängig vom Oszillatorniveau angenommen wurde. Es gibt Ansatzpunkte, diese Annahme zu revidieren. Sie sollen in Kap. VI diskutiert werden.

Bei Heliumtemperatur ($T = 4.2 \text{ K}$) sind nur Nullpunktsschwingungen wirksam. In diesem Fall sind Störungsrechnungsansätze möglich. Der Vergleich mit der Diagonalisierungsrechnung zeigt (Abb. 14), daß die Abhängigkeit der ΔE_Q von E_{JT} stärker ausfällt, als die Störungsrechnungsausdrücke angeben (Reduktion von $\langle L \rangle$ etwa 1–2 %, vergl. Anhang 2).

Die Abhängigkeiten von ΔE_Q lassen sich hier ebenso wie im Ligandenfeldansatz mit $\Delta E_Q \propto \delta \sqrt{\lambda}$ beschreiben. Der Einfluß

der JT-Kopplung macht sich im wesentlichen in λ bemerkbar: λ wird gemäß L reduziert (Reduktionsfaktor K_L), wobei in Störungsrechnung $K_L \propto E_{JT}$ gilt.

Abb.14: Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der JT-Energie und einem statischen Kristallfeld ($=\delta_1$) bei ε -Mode-Kopplung. Vergleich mit reinen Kristallfeldrechnungen ($k = \Delta E_Q(JT)/\Delta E_Q(\text{reines Kristallfeld})$).



b) Das innere Magnetfeld bei JT-Kopplung.

Die Einbeziehung des Zeeman-Termes $H_{\text{Zeeman}} = \mu_B (\underline{L} + 2\underline{S}) \cdot \underline{H}_a$ in die Rechnung ermöglicht eine Diskussion des inneren Magnetfeldes $\underline{H}_1 = h_L \underline{L} + h_F \underline{S}$ (kubische Symmetrie). In Abb.15 sind für verschiedene Parametersätze die $H_1(H_a)$ -Verläufe aufgetragen. Diese Parametersätze liefern eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Auch die Temperaturabhängigkeit von H_1

bei konstantem H_a ($= 30$ KG) kann reproduziert werden, ohne temperaturabhängige Kovalenz-(b.z.w. Reduktions-) Faktoren bemühen zu müssen.

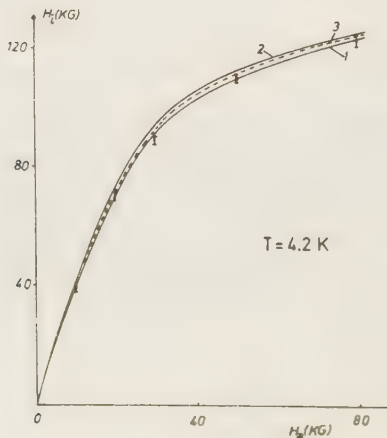
JT-Parametersätze mit einem (axialem) Kristallfeld können die experimentellen H_i -Werte nicht reproduzieren: Axiale Kristallfelder schwächen bei kleinem H_a das innere Magnetfeld, während bei großem H_a das innere Magnetfeld durch E_{JT} allein bestimmt ist. Dies wird erklärlich, wenn die Energieaufspaltungen im Grundzustand verglichen werden: Ein $\delta_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$ (bezogen auf den $^5T_{2g}$) spaltet den Grundzustand nach $\lambda \underline{L.S.}$ und JT-Kopplung um $\approx 3 \text{ cm}^{-1}$ auf, während ein $H_a = 80$ KG Zeeman-aufspaltungen von $\approx 12 \text{ cm}^{-1}$ zur Folge hat. Bei kleinem H_a wird H_i durch den Grundzustand des Kristallfeldes bestimmt (Singulett oder Dublett). Somit legen auch die H_i -Werte eine hohe lokale Symmetrie nahe.

Abb.15: Innere Magnetfelder bei JT-Kopplung bei $T=4.2$ K und variablem H_a b.z.w. bei $H_a = 30$ KG und variabler Temperatur. Die Bezeichnungen:

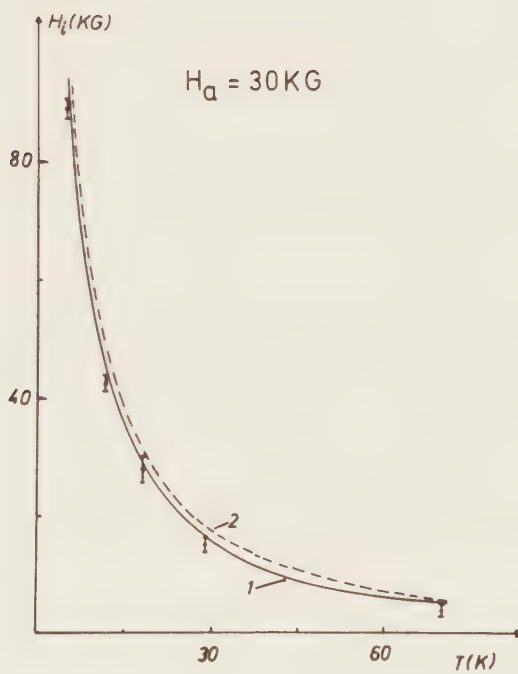
ϵ -Mode-Koppl. : 1 $\triangleq E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$

2 $\triangleq E_{JT} = 60 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 300 \text{ cm}^{-1}$

komb. Koppl. : 3 $\triangleq E_{JT}(\epsilon) = E_{JT}(\tau) = 15 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega_\epsilon = 300 \text{ cm}^{-1}$,
 $\hbar\omega_\tau = 100 \text{ cm}^{-1}$



(Fortsetzung von Abb. 15)



c) Magn. Suszeptibilitäten bei JT-Kopplung

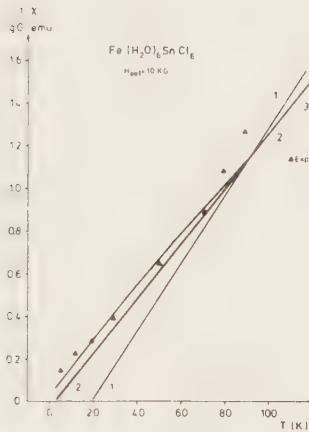
Magn. Suszeptibilitäten bei JT-Kopplung, allerdings ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, wurden von /35,36/ untersucht. Danach macht sich der Einfluß der JT-Kopplung bei hohen Temperaturen in einem Curie- Weiss Verhalten ($\chi = C/(T-\Theta)$, wobei Θ mit der JT-Energie korreliert ist) und bei tiefen Temperaturen (Bereich der Nullpunktsschwingungen) in einem modifizierten Curie-Verhalten $\chi = \gamma_0 C/T$ ($\gamma_0 = \exp(-\text{const. } E_{JT}/\hbar\omega)$) bemerkbar. Bei Einschluß von $\lambda L.S$ sind jedoch solche einfachen Aussagen nicht mehr möglich. Es soll hier untersucht werden, welches Verhalten der Suszeptibilitäten sich dann für $E_{JT} \lesssim \lambda$ einstellt.

Die Rechnungen (Abb.16) für Pulversuszeptibilitäten ergeben bei $H_a = 10$ KG folgendes Verhalten: Für $T \geq 90$ K besitzen insbesondere die Parametersätze mit größerem $E_{JT}/\hbar\omega$ positive Θ -Werte (für $E_{JT}/\hbar\omega = 30/100$ folgt: $\Theta = +18$ K. Experiment: $\Theta = +22.5$ K), während ein axiales Kristallfeld Θ in Richtung negativer Werte verschiebt (für $\delta_1 = 100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{JT} = 60 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 300 \text{ cm}^{-1}$: $\Theta = 0$ K). Diese Rechnungen wurden nur für $\mathcal{E}$ -Mode-Kopplung gemacht.

Abb.16: Reziproke magn. Suszeptibilitäten im Temperaturbereich $5 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ bei $\mathcal{E}$ -Mode-Kopplung. Die theoretischen Werte wurden bei $T = 70 \text{ K}$ an die Meßwerte angepaßt. Die Bezeichnungen:

- 1 $\hat{=} E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$ (kubisch)
- 2 $\hat{=} E_{JT} = 60 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 300 \text{ cm}^{-1}$ (kubisch)
- 3 $\hat{=} E_{JT} = 60 \text{ cm}^{-1}$, $\hbar\omega = 300 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$

(zum Vergleich sind einige Meßwerte eingetragen)



VI. Diskussion von Mechanismen mit stärkerer Temperaturabhängigkeit von ΔE_Q bei JT-Kopplung.

Während die inneren Magnetfelder des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ mit JT-parametersätzen gut reproduziert werden konnten, ohne daß Kovalenzfaktoren mit Abhängigkeiten (Magnetfeld, Temperatur) bemüht werden mußten, konnten dagegen die Temperaturabhängigkeiten der Quadrupolaufspaltung beider Verbindungen nicht erklärt werden. Die Abweichungen sind groß genug, um eine Überprüfung der Ansätze durchzuführen.

Ansatzpunkte für stärkere Temperaturabhängigkeiten können sein:

a) Bisher wurde eine Kristallfeldstörung durch eine statische Verschiebung der Liganden erklärt: $Q_i \rightarrow Q_i + Q^i$. Folge dieser Transformation war der zusätzliche elektronische Operator $(\partial V(q, Q)/\partial Q_i)_0 Q^i$. Daneben liefert aber auch die Oszillatorbewegung weitere Beiträge zum Kristallfeldpotential, da im zeitlichen Mittel $\langle \sin^2 \omega t \rangle_t \neq 0$ gilt. Nähert man das Ligandenfeldpotential durch Punktdipole an den Orten der Liganden an (s. Anhang), so folgt als nichtkubischer Anteil (axiales Feld) der Term b_{20} , der proportional zu $1/R_i^4$ (R_i = Ligand- Fe-Ion Abstand) verläuft. Eine statische Verschiebung ε der Liganden und ihre periodische Auslenkung $a(t)$ bewirken Beiträge zum Potential, die aus

$$1/(R + \varepsilon + a(t))^n = 1/R^n \left\{ 1 - n(\varepsilon/R + a(t)/R) + [1/2(n^2 - n)](\varepsilon/R + a(t)/R)^2 - [1/6(n^2 + 3n + 2)n](\varepsilon/R + a(t)/R)^3 \dots \right\}$$

und der axialen Kristallfeldaufspaltung

$$\delta_1 = \text{const.} (1/R^4 + 1/R^4) \quad (\text{vergl. Kap. IV. 6})$$

abgeschätzt werden können. Ein einfaches Beispiel für ein axiales Feld ist gegeben, wenn die Liganden an der vierzähligen Achse um ε verschoben werden und die übrigen Liganden festgehalten werden. In diesem Fall ergibt sich die Kristallfeldaufspaltung zu

$$\delta_1 = \text{const.} \varepsilon/R \cdot (1 - 3/2 \cdot \varepsilon/R + [(n^2 + 3n + 2)/6](a(t)/R)^2) \quad (n = 4)$$

Der Ligand- Fe-Ion Abstand R ist für die bekannten $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ Verbindungen nahezu konstant und liegt bei $R \approx 2 \text{ \AA}$. Die Größe $a(t)$ ist folgendermaßen abzuschätzen: Für den quantenmechanischen Oszillator gilt $\langle a^2(t) \rangle = (2m + 1) \hbar^2 / (M \hbar \omega)$, wobei M die Masse des schwingenden Teilchens und m der Anregungszustand des Oszillators mit der Frequenz ω darstellt. Mit der Masse der H_2O -Liganden und der Oszillatorenergie $\hbar \omega$ (in cm^{-1}) folgt daraus: $\langle a^2(t) \rangle = (2m + 1) (1.2 / \hbar \omega)$ (in $\text{\AA}^2$).

Für ein Zahlenbeispiel wird $\hbar\omega = 50$ (bzw. $= 100$) cm^{-1} gesetzt. Dann gilt:

$$\delta_1 = \text{const.} \cdot \xi/R \cdot (1 - 3/2(\xi/R) + (2m + 1)f) =$$

$$\delta_0 (1 + (2m + 1)f) \quad \text{mit } f = 30/2 (1.2/\hbar\omega) \cdot R^{-2}$$

$$\hbar\omega = 50 \text{ cm}^{-1}: f = 0.1, \quad \hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}: f = 0.05$$

In dieser Abschätzung sind nur radiale Änderungen der Ligandenlage ("Valenzschwingungen") betrachtet worden, wie sie z. B. in den A_1 -, E_g -, und T_{1u} -Normalschwingungen auftreten. Daneben treten noch Ligandenverschiebungen bei konstanten R_1 auf ("Deformationsschwingungen"), wie sie von den T_{2g} - und T_{2u} -Normalschwingungen repräsentiert werden. Für letztere lassen sich aber ähnliche Abschätzungen finden.

Eine entscheidende Rolle bei dieser Betrachtung spielen die Oszillatorenergien. Nur für kleinere $\hbar\omega$ ($\hbar\omega < 100 \text{ cm}^{-1}$) liefert der Zusatzterm ($= a(t)$) einen nennenswerten Beitrag. Experimentell wurde in $A^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Verbindungen ($A = \text{Mg, Ni, Zn}$) für die JT-aktiven Schwingungen $\hbar\omega = 200.. 300 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, während die nichtaktive Normalschwingung T_{2u} mit $\hbar\omega = 134 \text{ cm}^{-1}$ vermessen wurde /28,39/. Die nichtaktive Normalschwingung liegt damit energetisch beträchtlich unter den aktiven Normalschwingungen. Eine Verschiebung der gesamten Oszillatorenergien im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexes zu kleineren Werten scheint nicht ausgeschlossen zu sein, da ^{Schor.} der theoretische Wert ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex) des $\hbar\omega$ der aktiven Normalschwingung T_{2g} ($\hbar\omega \approx 100 \text{ cm}^{-1}$) bei kleinerem Wert liegt /34/.

Für eine JT-aktive Normalschwingung kann das mit m variierende δ_1 in einfacher Weise im Kopplungsschema aufgenommen werden (es variiert entsprechend m in den Matrizen M (s. Tab. 9) entlang der Hauptdiagonale).

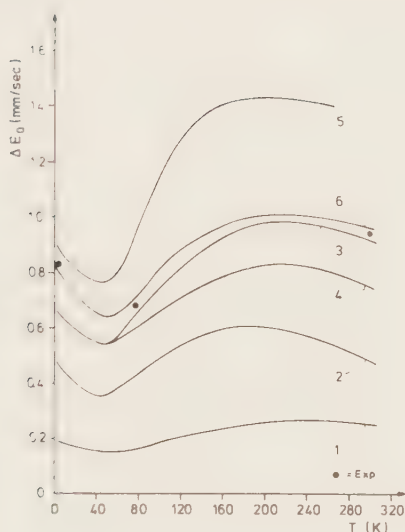
b) Ein anderer Mechanismus, der Kristallfeldaufspaltungen

bewirkt, die vom Anregungszustand der Oszillatoren abhängig sind, ergibt sich, wenn höhere Glieder der JT-Kopplung (quadratischer JT-Effekt,...) berücksichtigt werden. Einflüsse dieser Art sind aber nur schwer abzuschätzen. Sie sollen hier nur erwähnt werden.

Für Kristallfeldaufspaltungen, die vom Anregungszustand der Oszillatoren abhängig sind, wurde im ε -Mode-Kopplungsfall geprüft, welchen Einfluß sie auf das thermische Verhalten der Quadrupolaufspaltung besitzen (Abb.17). Eine kräftig steigendes $\Delta E_Q(T)$ folgt dabei nur mit Datensätzen, die ein $\delta_0 \geq 30 \text{ cm}^{-1}$ (vergl. Punkt a) enthalten. Die am $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ gemessenen ΔE_Q -Werte ordnen sich dabei gut in den Verlauf für $f = 0.4$ und $\delta_1 = 60 \text{ cm}^{-1}$ ein. Dieses f ist zwar um den Faktor 8 zu groß für Beiträge, wie sie der Zusatzterm $(2m+1)f$ für $\hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$ liefert. Da aber auch nichtaktive Normalschwingungen mit $\hbar\omega \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ auftreten können, sind durchaus Beiträge des $\langle a^2 \rangle$ -Terms zum Temperaturabhängigen Kristallfeld möglich, die in der obigen Größenordnung liegen können. Die Beiträge der nichtaktiven Normalschwingungen müßten allerdings in anderer Form in der Rechnung berücksichtigt werden (Erweiterung des Kopplungsschemas).

Abb.17: ε -Mode-Kopplung mit einem Kristallfeld $\delta_1 = \delta_0(1 + (2m+1)f)$ (m = Anregungszustand der Oszillatoren). Zu den Bezeichnungen:

- 1: $E_{JT} = 20 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0 = 10 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.4$
 - 2: $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0 = 30 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.4$
 - 3: $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0 = 45 \text{ cm}^{-1}$, $f = 1.0$
 - 4: $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0 = 45 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.4$
 - 5: $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0 = 45 \text{ cm}^{-1}$, $f = 1.0$
 - 6: $E_{JT} = 30 \text{ cm}^{-1}$, $\delta_0 = 60 \text{ cm}^{-1}$, $f = 0.4$
- ($\hbar\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$)



c) In vielen Substanzen mit hoher Konzentration von JT-Ionen wurden kollektive JT-Effekte beobachtet. Diese ergeben sich durch ein alignment der durch die JT-Kopplung bewirkten Oktaederverzerrungen, das zu einer makroskopischen Änderung der Kristallstruktur führt. Effekte dieser Art wurden bei Spinellen und Perovskiten/40/, in UO_2 /41/ und in $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /42/ gefunden. Auch im $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gibt es starke Hinweise auf einen kollektiven JT-Effekt/5/. Die Ordnungstemperatur für das alignment der JT-Zentren liegt im $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei $T = 300$ K. Im Falle des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ist die Ordnungstemperatur > 309 K.

Schon bei kleinen Konzentrationen von JT-Ionen kann in einem Kristall ein alignment von JT-Zentren auftreten, wie von /43/ gezeigt wurde. In diesem Fall tritt die Ausrich-

tung der JT-Zentren durch eine elastische Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf. Die Ordnungstemperatur ist hier mit der JT-Energie korreliert: $KT_c = [1/16 \cdot E_{JT} \cdot R^3 x] / (1-v)$ (R = Ligand- Fe-Ion Abstand, x = Konzentration der JT-Ionen (in %), v = Poisson-Zahl). Für den Grenzfall $x = 1$ und für $E_{JT} = 100 \text{ cm}^{-1}$ stellt sich ein $T_c = 10 \text{ K}$ ein /43/.

Von der Größe dieser Ordnungstemperatur her kann diese elastische Wechselwirkung nicht für die starke Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung verantwortlich sein. Allerdings ist die Voraussetzung für diese Rechnung (Abstand der JT-Zentren $\gg R$) nicht mehr für hohe Fe-Konzentrationen erfüllt, da in diesem Fall nahezu alle Kationenplätze des Gitters von Fe-Ionen besetzt sind. Hier spielen dann Kräfte, die über die H-Cl-H-Bindungen zwischen den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplexen vermittelt werden, eine entscheidende Rolle (der $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex ist von acht SnCl_6 -Komplexen umgeben). Die Größenordnung dieser Wechselwirkung ist aus den Beispielen $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($E_{JT} = 400 \text{ cm}^{-1}$) und $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($E_{JT} = 300 \text{ cm}^{-1}$) zu ersehen.

Stellt man in einem groben Vergleich, bei dem gleiche Wechselwirkung der JT-Zentren vorausgesetzt wird, die JT-Energien des $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ (aus der H_1 -Diskussion) gegenüber, so kann beim $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ auf eine Ordnungstemperatur $T_c \approx T_c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) [E_{JT}(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6) / E_{JT}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})] = 40 \dots 80 \text{ K}$ geschlossen werden. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Temperaturen, bei denen in dem thermischen Verlauf der Quadrupolaufspaltungen und der Suszeptibilitäten Änderungen auftreten. Auch die Röntgenintensitäten ändern sich bei diesen Temperaturen.

Ein Indiz für diese elastische Wechselwirkung ist die Linienbreite der ^{119}Sn -Mössbauerlinie, die im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ deutlich größer ist als die entsprechende des $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ ($\Gamma = 0.769 \pm 0.009 \text{ mm/sec}$ für die Mg-Verb. gegenüber $\Gamma = 0.974 \pm 0.007 \text{ mm/sec}$ bei der Fe-Verb.), obgleich die ^{57}Fe -Mössbauermessungen

eine höhere Symmetrie im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ erwarten lassen.

Die Kristallsymmetrie unterhalb von T_c ist durch die Symmetrie der in elastischer Wechselwirkung verbundenen JT-Zentren bestimmt. Im Falle einer ϵ -Mode-Kopplung müßte sich eine D_4 - (tetragonale-) Symmetrie ausbilden. Zu einer nahezu kubischen Symmetrie kommt man unter diesen Umständen, wenn die durch kooperativen Effekt bewirkte Gitterverzerrung der statischen Verzerrung entgegen wirkt (hexagonale Struktur der SnCl_6^{2-} -Verbindungen mit $c/a < 1$ (Tab.1); $c/a > 1$ für die bekannten Beispiele kooperativen JT-Effektes in Spinellstrukturen /40/). Da am Fe^{2+} -Ion in $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ eine lokale kubische Symmetrie beobachtet wird, kann dieser Gittereffekt nur mit einem dynamischen JT-Effekt überhaupt möglich sein (dynamischer JT-Effekt bestimmt die lokale Symmetrie am Fe-Ion, die kooperative JT-Kopplung die Gitter-Symmetrie). Kooperative JT-Effekte im Falle einer dynamischen JT-Kopplung werden in der Literatur ausdrücklich zugelassen /37/. Sie führen qualitativ zu gleichen Gittereffekten wie statische JT-Kopplung.

Das Temperaturverhalten der Quadrupolaufspaltung im Falle des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ über T_c könnte dann analog zum Fall des $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SnCl}_6$ beschrieben werden (Abschnitt a und b).

Anhang 1

Operatoren bei JT-Kopplung

Wählt man die vierzählige Oktaederachse als z-Achse, so können die reellen Basisfunktionen des T_{2g} -Unterraumes in folgender Weise aus den 3d-Wellenfunktionen des Fe^{2+} aufgebaut werden /25/:

$$|xy\rangle = 1/\sqrt{2} (Y_2^2 + Y_2^{-2}), |xz\rangle = -1/\sqrt{2} (Y_2^1 - Y_2^{-1}),$$

$$|yz\rangle = -1/\sqrt{2} (Y_2^1 + Y_2^{-1})$$

(die x- und y-Achse ist so gewählt, daß die Liganden auf ihnen liegen)

Die Operatoren ergeben sich zu:

L_z, L_x, L_y (b.z.w. L_z, L_+, L_-) sie transformieren sich wie Komponenten einer T_1 -Darstellung

$$E_g = 1/2 (3 L_z^2 - L(L+1))$$

$$E_g = \sqrt{3}/4 (L_+^2 + L_-^2)$$

sie transf. sich wie Komp. einer E_g -Darstellung

$$T_{xz} = \sqrt{3}/2 (L_z L_x + L_x L_z)$$

$$T_{yz} = \sqrt{3}/2 (L_y L_z + L_z L_y)$$

sie transf. sich wie Komp. einer T_{2g} -Darst.

$$T_{xy} = \sqrt{3}/2 (L_x L_y + L_y L_x)$$

Bezüglich der reellen 3d- Basis gilt:

$$L_x = \begin{pmatrix} xy & xz & yz \\ 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad L_y = \begin{pmatrix} xy & xz & yz \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad L_z = \begin{pmatrix} xy & xz & yz \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$E_{\eta} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} xy & xz & yz \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 \end{pmatrix} \end{array} \quad E_{\xi} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} xy & xz & yz \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$T_{xz} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} xy & xz & yz \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad T_{yz} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} xy & xz & yz \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array} \quad T_{xy} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} xy & xz & yz \end{array} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

Anhang 2

JT- Reduktionsfaktoren aus Störungsrechnung für $\lambda \gtrsim E_{JT} / 25$.

Reduktionsfaktoren K_0 werden eingeführt, wenn vor und nach einer Störung formal Niveaus mit gleichem Transformationsverhalten vorliegen:

$$\langle \psi_i | 0 | \psi_j \rangle = K_0 \langle \psi_i | 1 | \psi_j \rangle$$

(ψ_i = Zustände nach der Störung, hier nach λ L.S und JT-Kopplung, ψ_i = Zustände des ungestörten Problems (hier T_{2g}), 0 = elektronischer Operator).

Nach λ L.S und JT-Kopplung am Fe^{2+} ist stets ein Triplet Grundzustand, so daß hier die obige Situation vorliegt. Der Reduktionsfaktor K_0 setzt sich hier aus den beiden Anteilen $K_0 = K_0^{L.S} + K_0^{JT}$ zusammen. Die $K_0^{L.S}$ sind in /25/ tabelliert.

Für die Beiträge der JT-Kopplung zu diesen Reduktionsfaktoren ($= K_0^{JT}$) kann in Störungsrechnung bestimmt werden:

$$K_0^{JT} = E_{JT}(\varepsilon) / h\omega_\varepsilon \cdot s_0(\omega_\varepsilon) + E_{JT}(\tau) / h\omega_\tau \cdot s_0(\omega_\tau)$$

Die s_0 sind einfache analytische Ausdrücke, die von λ und $h\omega$ abhängen.

Speziell für $0 \leq L$ folgt aus diesen Ausdrücken:

$h\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	100	200	300	400	
$10^2 \cdot K_L^{JT}$	1.39	2.34	2.90	3.18	($E_{JT}(\varepsilon) = 100 \text{ cm}^{-1}$, $E_{JT}(\tau) = 0 \text{ cm}^{-1}$)

Anhang 3

Numerische Behandlung des JT-Problems.

Um bei der hohen Dimension der Matrizen bei JT-Kopplung bei vertretbaren Rechenzeiten zu brauchbaren Resultaten zu kommen, wurde zur Diagonalisierung die Jacobi-Prozedur verwendet, die bei jedem Iterationsschritt eine Ordnung in der Störungsrechnung verbessert und daher bei n- Durchläufen eine Kontrolle der Rechengenauigkeit bietet.

Weiterhin wurde die Diagonalisierung in zwei Schritten ausgeführt, wobei der erste Schritt nur das JT-Problem betrifft (nur Bahndrehimpuls betroffen) und der zweite Schritt die Diagonalisierung des Anteils mit Spin-Operatoren beinhaltet, was nach Aufblähen der ersten Matrix auf fünffache Dimension (Einschluß der Spinzustände) möglich ist. Der Vorteil dieses Vorgehens liegt in der kleineren Dimension der Matrix des ersten Schrittes (nur $1/5$ - so groß).

Wird der erste Rechengang günstig ausgeführt, d.h. liegt

$$H^L = U (H_0 + H_{kri} + V(q,Q) + E_{kin}(P) + E_{el}(Q)) U^+$$

bereits in der Form $E_1 \leq E_2 \dots$ (H^L ist diagonal) vor, so kann H^L bei einer günstigen Energie abgeschnitten und das Spin-Bahn-Problem auf diesen verbleibenden Unterraum beschränkt werden, ohne daß die Eigenwerte und Erwartungswerte des Gesamtproblems zu ungenau werden. Der zweite Rechengang umfaßt dann:

$$H(\text{Gesamt}) = R (H^L + U(\lambda \underline{L.S}) U^+) R^+$$

Die höheren JT-Niveaus, die außerhalb des abgeschnittenen Raums liegen, können in einfacher Weise noch auf der Hauptdiagonale (bei der thermischen Besetzung) mit berücksichtigt werden.

Anhang 4

Das Ligandenfeld in der Punktdipolnherung.

Das Ligandenfeld der sechs H_2O -Liganden kann durch Punktdipole an den Orten der Liganden angenähert werden (Bezeichnungen: Ligand 1 und 2 auf der z-Achse (vierzählige Achse) mit Abstand R_1 und R_2 , Ligand 3 und 5 auf der x-Achse mit Abstand R_3 b.z.w. R_5 , Ligand 4 und 6 auf der y-Achse mit Abstand R_4 b.z.w. R_6). Das Potential dieser Punktdipole kann nach Kugelfunktionen entwickelt werden, wobei nach Kap. IV.1 nur die Entwicklungskoeffizienten b_{00} , b_{22}^c , b_{20} , b_{42}^c , b_{40} und b_{44}^c Beiträge liefern. Dabei bedeuten diese Koeffizienten im Einzelnen:

$$b_{00} = (4\pi)^{1/2} \cdot p_e \cdot \sum_{i=1}^6 1/R_i^2$$

$$b_{20} = 3/2 \cdot (4\pi/5)^{1/2} \cdot p_e \cdot \left[2 \left(1/R_1^4 + 1/R_2^4 \right) - \left(1/R_3^4 + 1/R_4^4 + 1/R_5^4 + 1/R_6^4 \right) \right]$$

$$b_{22}^c = 3/2 \cdot (12\pi/5)^{1/2} \cdot p_e \cdot \left[\left(1/R_3^4 + 1/R_5^4 \right) - \left(1/R_4^4 + 1/R_6^4 \right) \right]$$

$$b_{40} = 5/3 \cdot (4\pi)^{1/2} \cdot p_e \cdot \left[\left(1/R_1^6 + 1/R_2^6 \right) + 3/8 \left(1/R_3^6 + 1/R_4^6 + 1/R_5^6 + 1/R_6^6 \right) \right]$$

$$b_{42}^c = 5/12 \cdot (4\pi)^{1/2} \cdot p_e \cdot \left[\left(1/R_4^6 + 1/R_6^6 \right) - \left(1/R_3^6 + 1/R_5^6 \right) \right]$$

$$b_{44}^c = 5/24 \cdot (4\pi)^{1/2} \cdot p_e \cdot \left[\left(1/R_4^6 + 1/R_6^6 \right) + \left(1/R_3^6 + 1/R_5^6 \right) \right]$$

(p_e = Dipolmoment der Liganden) / 5 /.

Diese Potentialterme führen zu einer Kristallfeldaufspaltung des T_{2g} -Bahngrundzustandes des Fe^{2+} (axiales Feld)/5/:

$$\delta_1 = 1/7 \left(1/4 \right)^{1/2} \left[-3 \cdot 5^{1/2} \cdot b_{20} \langle r^2 \rangle + 5 \cdot b_{40} \cdot \langle r^4 \rangle - 35^{1/2} \cdot b_{44}^c \cdot \langle r^4 \rangle \right]$$

wobei weiter gilt: $5 \cdot b_{40} \langle r^4 \rangle \approx 35^{1/2} \cdot b_{44}^c \langle r^4 \rangle$

Literatur

- /1/ G.Lang,W.Oosterhuis:J.Chem.Phys.,51,3608 (1969)
- /2/ E.Münck,P.M.Champion:J.Physique,C6,33 (1974)
- /3/ H.Spiering et al.:J.Physique,C6,231 (1974)
- /4/ H.Spiering,R.Zimmermann,G.Ritter:phys.stat.sol.,62,
123 (1974)
- /5/ W.Siebke:Dissertation,Erlangen (1976)
- /6/ G.Gattow:Naturwissenschaften,50,152 (1963)
- /7/ M.Giglio:Z.anorg. und allgem. Chemie,324,225 (1963)
- /8/ Gmelin,Bd. Ni,1191
- /9/ M.Giglio:Naturwissenschaften,182, (1965)
- /10/ J.Biron:J.Russ.Ges.(chem.),36,501 (1904)
- /11/ C.K.Jorgenson:Inorg.Chem.
- /12/ J.K.Lees,P.A.Flinn:J.Chem.Phys.,48,882 (1968)
- /13/ H.Neff:Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-
Analyse,Oldenburg (1962)
- /14/ W.Fuchs:Diplomarbeit,Erlangen (1968)
- /15/ Ch.Kittel:Einf. in die Festkörperphys.,2.Aufl.
- /16/ A.Abragam,B.Bleaney:Electron Paramagn.Resonance of
Transition Ions,Oxford (1970)
- /17/ A.J.Freeman,R.E.Watson:Phys.Rev.,131,2566 (1963)
- /18/ J.R.Regnard,J.Pelzl:phys.stat.sol.,56,281 (1973)
- /19/ Mössbauer Effect Data Index (1972)
- /20/ C.K.Jorgenson:Acta Chem. Scand.,8,1495 (1963)
- /21/ W.Low,M.Weger:Phys.Rev.,118,1119 (1960)
- /22/ A.J.Nozik,M.Kaplan:Phys.Rev.,159,273 (1967)
- /23/ W.Klumpp,K.-W.Hoffmann:Z.Physik,227,254 (1969)

- /24/ R.Ingalls:Phys.Rev.,133A,787 (1964)
- /25/ F.Ham,W.M.Schwarz,M.O'Brien: Phys.Rev.,185,548 (1969)
- /26/ F.Varret,J.Danon: Chem.Phys. Letters,20,538 (1973)
- /27/ F.Varret; Thesis,Saclay (1972)
- /28/ H.A.Jahn,E.Teller : Proc. Roy.Soc.,A161,220 (1937)
- /29/ F.Ham : Jahn-Teller Effects in Electron Paramagn.
Resonance Spectra,New York,Plenum Press (1971)
- /30/ G.D.Jones: Phys.Rev.,155,259 (1967)
- /31/ W.Low,M.Weger: Phys.Rev.,118,1130 (1960)
- /32/ L.D.Landau,E.M.Lifschitz: Quantenmechanik,Bd.III
- /33/ J.R.Regnard: These,Grenoble (1975)
- /34/ I.B.Bersuker : Sov.Phys. JETP,Vol.16,933 (1963)
- /35/ K.Sasaki,Y.Obata: J.Phys.Japan,28,157 (1970)
- /36/ P.E.Chandler: J.Phys.C:Solid St.Phys.,8,316 (1975)
- /37/ R.Englman: The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals,
Wiley-Interscience (1971)
- /38/ V.Ananthanarayanan: Z.Phys.,163,144 (1961)
- /39/ V.Ananthanarayanan: J.Chem.Phys.,52,3844 (1970)
- /40/ R.Englman,B.Halperin :Phys.Rev.,2,75 (1970)
- /41/ S.J.Allen: Phys.Rev.,166,530 (1968)
- /42/ B.D.Bhattacharyya,S.K.Datta: Ind.J.Phys.,41,181 (1968)
- /43/ A.M.Stoneham,B.Bullough: J.Phys.C:Sol.St.Phys.,L195,
(1970)
- /44/ R.Zimmermann,H.Spiering: phys.stat.sol.,67,487 (1975)
- /45/ Hellwege : Einführung in die Festk.phys.I,Springer-Verl.
(1968)
- /46/ S.Sugano : Multipletts of Transition-Metal Ions
in Crystals, Acad. Press (1970)

Herrn Prof.Dr.H.Wegener danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit und seiner Bereitschaft zu angeregter Diskussion.

Herrn Wiss.Rat Dr.G.Ritter und den Kollegen Dr.Siebke,W.Irler, H.Vogel und Dr.R.Zimmermann danke ich für wertvolle Anregungen und die stetige Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit.

Herrn Dr.H.Spiering sei besonders für seine ständige Diskussionsbereitschaft und seinen vielen Beiträgen zu dieser Arbeit gedankt.

Besonderer Erwähnung bedarf es auch der guten Zusammenarbeit mit dem Zentralforschungsinstitut für Physik,Budapest,insbesondere mit Herrn Dr.D.Nagy.

Lebenslauf

Geboren: 25.3.1947 in Pfreimd, Kreis Schwandorf

Eltern: Johann Hösl, Ehefrau Else, geb. App

Volksschule: 1953 - 1956 in Pfreimd
1956 - 1958 in Eschenbach/Opf

Höhere Schule: 1958 - 1964 an der Oberrealschule
Eschenbach/Opf
1964 - 1967 am Kepler-Gymnasium Weiden

Abitur: Juli 1967

Studium: 1967 - 1973 an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg

Vordiplom: Februar 1970

Diplom: 5.12.1973 bei Prof.Dr.H.Wegener, Lehr-
stuhl Experimentalphysik

Doktorarbeit: ab 1974 bei Prof.Dr.H.Wegener;
Anstellung als wiss. Mitarbeiter am
II.Physikalischen Institut;
seit 1.10.1976 Verwalter einer wiss.
Assistentenstelle

Erlangen, den 25.5.1977

Offset —
Siebdruck
S. Kriegelstein



Bierlachweg 37 8520 Erlangen
Telefon 09131/33907